

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVIII.

I. *Das electrische Leitungsvermögen einiger Cadmium- und Quecksilbersalze in wässerigen Lösungen; von O. Grotian.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1—3.)

Die Ueberführungszahlen der Ionen eines Electrolyten, welche von verschiedenen Beobachtern, namentlich von Hittorf¹⁾ für eine grosse Anzahl von Lösungen bestimmt sind, liefern bekanntlich das während der Electrolyse vorhandene Verhältniss der mittleren Geschwindigkeit eines Ions zu der Summe der mittleren Geschwindigkeiten beider Ionen. Setzen wir mit Hittorf voraus, dass während der Electrolyse sich die beiden Ionen stets nach entgegengesetzten Richtungen bewegen, so müssen sämmtliche Ueberführungszahlen kleiner als Eins sein. Hittorf's Versuche haben aber bei einigen Electrolyten, nämlich bei den Chloriden und Jodiden von Zink und Cadmium, Ueberführungszahlen für das Anion ergeben, deren Werth den der Einheit übersteigt. Solche abnorme Ueberführungszahlen treten für die wässerigen Lösungen der genannten Substanzen erst dann auf, wenn der Salzgehalt ein gewisses Maass erreicht hat, während Lösungen von geringerer Concentration Ueberführungszahlen zu kommen, deren Werth unter dem der Einheit bleibt. Hittorf erklärt diese eigenthümlichen Beobachtungsresultate dadurch, dass er für concentrirte und verdünnte Lösungen verschieden constituirte electrolytische Moleküle und eine verschiedenartige Zersetzung derselben durch den Strom annimmt.²⁾ Während bei grösserem Wassergehalte CdJ_2 in die Ionen Cd und J_2 zerfällt, denkt Hittorf sich in con-

1) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 177. 1853; 98. p. 1. 1856; 103. p. 1. 1858; 106. p. 337 u. 513. 1859.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 543—547. 1859.

centrirterer Lösung die einzelnen Moleküle CdJ_2 zu Molekülsverbindungen zusammentretend, wie sie bei den Doppelsalzen vorkommen. Das electrolytische Molekül ist hier CdJ_4 und spaltet sich in das Kation Cd und das Anion Cd_2J_4^- . Die electrochemische Zersetzung erfolgt also analog derjenigen der wirklichen Doppelsalze; bei diesen wird nur das eine Metall zur Kathode geführt, während der das andere Metall enthaltende Rest zur Anode wandert.

Nach G. Quincke¹⁾ und F. Kohlrausch²⁾ besteht zwischen den Ueberführungszahlen eines Electrolyten und dessen Leitungsvermögen eine gewisse numerische Beziehung, welche auf sehr verdünnte Lösungen aller Electrolyte angewandt zu dem von F. Kohlrausch gefundenen schönen Gesetze von der unabhängigen Wanderung der Ionen führt.

Die abnormalen Werthe der Hittorf'schen Ueberführungszahlen für CdCl_2 und CdJ_2 , welche bereits bei Concentrationen weit unterhalb der vollständigen Sättigung auftreten, lassen vermuten, dass auch das Leitungsvermögen genannter Salze sich in ungewöhnlicher Weise mit der Concentration ändert. Da dessen Studium die electrolytischen Vorgänge vielleicht weiter aufzuklären geeignet ist, so bin ich bei meinen Versuchen von der Bestimmung des Leitungsvermögens der Salze CdCl_2 und CdJ_2 ausgegangen. Nach diesen untersuchte ich das Doppelsalz K_2CdJ_4 , weil dieses nach Hittorf³⁾ dasselbe Anion wie CdJ_2 in mässig concentrirter Lösung besitzt, und auch hier Bestimmungen der Ueberführungszahlen vorliegen. Ausser diesen Salzen gelangten zur Untersuchung CdBr_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 , HgCl_2 , HgBr_2 und KJ , letzteres in zwei Concentrationen, von denen die eine bereits von F. Kohlrausch untersucht ist. Den Gedankengang, welcher mich auf die Wahl der letztgenannten Stoffe führte, werde ich später unter 5 darlegen.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 144. p. 1. 161. 1871.

2) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 1876. p. 213; 1877. p. 181. Wied. Ann. 6. p. 167. 1879.

3) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 525—530. 1859.

1. Die Widerstandsmessung.

Zur Messung der Widerstände habe ich die kürzlich von F. Kohlrausch angegebene auf dem Princip der Wheatstone'schen Combination beruhende Versuchsanordnung¹⁾ benutzt. Bei derselben dient ein Inductor mit solidem Eisenkern als Erreger von Wechselströmen. In die Brücke ist ein Telephon eingeschaltet, dessen Ton durch geeignete Einstellung des Contactröllchens an der „Brückenwalze“ zum Verschwinden gebracht, resp. bis zu einem Minimum geschwächt wird. Das Verhältniss des zu messenden Widerstandes zu dem eines von Selbstinduction freien Rheostaten ist durch das Längenverhältniss der beiden Theile des Walzendrahtes gegeben, die sich zwischen dessen Enden und dem Contactpunkte des Röllchens befinden. Bei der Widerstandsmessung lag der eine Verzweigungspunkt des ungetheilten Stromes im Contactpunkte des Röllchens, während die Brücke mit Telephon zwischen die Enden des Walzendrahtes eingeschaltet war.

Der Inductor, die Brückenwalze und die Widerstandsgefässe sammt den Platinelectroden sind aus der Werkstatt des Herrn Eugen Hartmann in Würzburg bezogen. Die Gefässe besitzen die l. c. in Fig. 8 Taf. V angegebene Form. Der Rheostat besteht aus zickzackartig auf einem verticalen Brett ausgespannten Neusilberdrähten. Die Widerstände desselben können in geeigneter Combination mittelst einer am oberen Theile des Brettes angebrachten Stöpselvorrichtung wie bei den Siemens'schen Rheostaten eingeschaltet werden. Sie waren bei Herstellung des Rheostaten so gewählt, dass Widerstände von annähernd 1, 2, 3, 4, 10, 20, 30, 40, 100, 200 und 280 Siemens'schen Einheiten vorhanden waren. Später wurden dieselben unter Anwendung des constanten Stromes sorgfältig miteinander verglichen und genau auf Siemens'sche Einheiten reducirt mittelst eines Widerstandsdrähtes von nahezu vier Einheiten, welchen Herr Dr. Strouhal in Würzburg gütigst mit zwei im Besitz

1) F. Kohlrausch, Verh. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg, N. F. 15. Vom 21. Februar 1880; Wied. Ann. 11. p. 653. 1880.

des Herrn F. Kohlrausch befindlichen Siemens'schen Widerstandsetalons von je vier Einheiten verglichen hatte.

Da der Draht der Brückewalze nicht an allen Stellen gleichen Widerstand pro Längeneinheit besitzt, so musste derselbe calibrirt werden, d. h. es mussten für die einzelnen Stellungen des Contactröllchens die Correctionen ermittelt werden, welche an den abgelesenen Drahtlängen anzubringen sind, sodass das Verhältniss der so corrigirten Drahtlängen zugleich das Verhältniss der Widerstände der beiden Drahtzweige darstellt.

Diese Calibrirung habe ich nach der von Strouhal und Barus angegebenen Methode¹⁾ ausgeführt unter Anwendung von Wechselströmen und Telephon. Die annähernd gleichen Widerstände, welche bei diesem Verfahren benutzt werden, waren zur Vermeidung der Extraströme zickzackartig auf Brettern ausgespannt. Die Calibrirung erfolgte unter Anwendung von vier, fünf und sechs solchen Widerständen, sodass dadurch zunächst für elf Stellungen des Contactröllchens die Correctionen gegeben waren.

Eine Controle dieser Calibrirung und andererseits eine solche der Widerstandsvergleichung wurde dadurch gewonnen, dass man das Verhältniss verschiedener Rheostatenwiderstände mittelst Inductor, Brückewalze und Telephon nochmals ermittelte. Diese Verhältnisse, verglichen mit denjenigen, welche sich bei Anwendung des constanten Stroms ergeben hatten, zeigen untereinander eine durchaus befriedigende Uebereinstimmung. Die mit Telephon und Galvanometer gemachten Messungen sind daher theilweise zu einer Ergänzung der anfänglichen Calibrirung verwendet. Auf diese Weise waren zwischen den Stellungen des Contactröllchens, die $\frac{1}{6}$ und $\frac{5}{6}$ der ganzen Drahtlänge entsprechen, 17 Correctionen ermittelt.

Da bei den untersuchten Quecksilbersalzen sich die Widerstände als enorm gross herausstellten, so war ich genötigt, auch eine Strecke in unmittelbarer Nähe des einen Drahtendes zu calibriren. Ich bediente mich hierbei eines

1) Strouhal und Barus, Wied. Ann. 10. p. 326. 1880.

von Selbstinduction freien Neusilberdrahtwiderstandes von ungefähr 200 Siemens'schen Einheiten. Derselbe wurde zunächst mit den grösseren Widerständen des Rheostaten unter Anwendung von Wechselströmen verglichen, und so sein Widerstand bestimmt. Später lieferte die Vergleichung desselben mit den kleineren Widerständen die gewünschten Correctionen. Jener Widerstand von circa 200 S.-E. wurde ausserdem bei Untersuchung der Quecksilbersalze zur Ergänzung des Rheostaten verwendet.

Da der Widerstand der untersuchten Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ sich zu 10 bis 300 mal grösser herausstellte als der gesammte zur Verfügung stehende Rheostatenwiderstand von ca. 500 S.-E.¹⁾, so sind die Werthe der für die Quecksilbersalze gefundenen Leitungsvermögen weit weniger genau als die für die übrigen Electrolyte erhaltenen Zahlen.

Die nächste Aufgabe war die Ermittelung der Widerstandscapacität der drei zur Aufnahme der Lösungen dienenden Glasgerässer.²⁾ Es wurde dazu verwendet eine Lösung von reinem $NaCl$, $MgSO_4$ -Lösung und reinstes wässrige H_2SO_4 . Die Concentration der beiden letzteren Lösungen entsprach dem Maximum des Leitungsvermögens.

Bei dieser Gelegenheit muss ich bemerken, dass das Verschwinden des Tones im Telephon, wenn man ein wirklich absolutes darunter versteht, im allgemeinen selten erfolgte. Die nahe liegende Vermuthung, dass bei meinen Versuchen die Polarisation nicht genügend ausgeschlossen gewesen sei und merkliche Fehler veranlasst habe, wird zunächst beseitigt durch die Widerstandsmessungen an Schwefelsäure von maximalen Leitungsvermögen. Diese, unter Anwendung sehr verschieden starker Ströme und verschiedener Zahl der Stromwechsel in der Zeiteinheit angestellt, führten dennoch auf merklich gleiche Werthe der Widerstandscapacität γ . Ich gebe hier eine Zusammenstellung der gefundenen Wider-

1) Zwei Rheostatenwiderstände waren durch Zerspringen der Drähte im Laufe der Zeit unbrauchbar geworden.

2) S. hierüber F. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik. 4. Aufl. p. 206; Wied. Ann. 6. p. 49. 1879; 11. p. 660. 1880.

standscapacitäten und schliesse daran Bemerkungen über die besonderen Bedingungen, unter denen einige derselben erhalten sind.

Gefäss I.

Flüssigkeit	Widerstands-capacität γ	Bemerkungen
NaCl. Gesättigte Lösung. Chemisch rein	0,001 576	—
H ₂ SO ₄ Max. Chemisch rein	1 585	—
MgSO ₄ Max.	1 568	—
H ₂ SO ₄ Max. Gewöhnliche käufliche Säure	0,001 584	Interruptor von Hartmann.
—	1 584	Interruptor der Sammlung.
—	—	Dubois-Reymond'scher Schlitzenapparat bethältigt durch 4 Daniells.
H ₂ SO ₄ Max. Chemisch rein	1 581	3 D.
—	1 579	2 D.
—	1 579	1 D.
—	1 580	1 D. Inducirte Rolle etwa um ihre halbe Länge aus ihrer normalen Stellung auf dem Schlitten verschoben.
—	1 580	1 D. Inducirte Rolle fast um ihre ganze Länge verschoben.
—	—	
—	—	
—	—	
—	—	
—	—	
—	—	

Gefäss II.

Flüssigkeit	γ
NaCl. Gesättigte Lö- sung. Chemisch rein	0,000 5838
MgSO ₄ Max.	5804

Gefäss III.

Flüssigkeit	γ
NaCl. Gesättigte Lö- sung. Chemisch rein	0,000 2424
MgSO ₄ Max.	2414
—	2409 ¹⁾
—	2405 ¹⁾

1) Electroden {1 mal} nachplatinirt.
{2 mal}

Den späteren Rechnungen sind die Werthe:

$$\gamma = 0,001 577 \quad 0,000 582 1 \quad 0,000 241 3 \\ \text{für Gefäss I} \qquad \text{II} \qquad \text{III}$$

zu Grunde gelegt. Dieselben sind bei Gefäss I das Mittel aus den drei ersten, bei II und III das aus allen in der

vorstehenden Tabelle angeführten Zahlen. Die Berechnung derselben ist bei Berücksichtigung von fünf Ziffern ausgeführt. Die Abweichung der einzelnen γ vom Mittel beträgt höchstens 0,6%.

Von den unter I angeführten Zahlen, die für nicht besonders gereinigte Schwefelsäure von maximalem Leistungsvermögen gefunden wurden, ist die erste in gewöhnlicher Weise erhalten, die zweite bei einer weit geringeren Anzahl von Stromwechseln in der Zeiteinheit. Zu dem Zweck wurde der Hartmann'sche Inductor unter Anwendung eines in der physikalischen Sammlung der hiesigen Technischen Hochschule befindlichen Interruptors betätig. Die Zahl der Stromwechsel war so gering, dass man mit dem Ohr die einzelnen Schwingungen derselben unterscheiden konnte. Da durch den für gewöhnlich benutzten am Inductor befindlichen Hammer der Strom etwa 80 mal in der Secunde unterbrochen wird, so ist eine Beeinflussung des beobachteten Widerstandes durch die Zahl der Stromwechsel in der Zeiteinheit nicht anzunehmen.

Die sechs letzten für Gefäss I gefundenen Widerstandscapacitäten sind unter Benutzung eines gewöhnlichen Du Bois-Reymond'schen Schlittenapparates mit massiven Eisenkern erhalten. Derselbe wurde, wie in der dritten Column angegeben ist, durch ein bis vier Daniell'sche Elemente betätigt. Bei Anwendung von einem D. wurde außerdem die inducire Rolle verschieden weit aus ihrer normalen Stellung verschoben. Die Uebereinstimmung der sechs letzten Werthe für γ zeigt, dass auch die Intensität der Wechselströme ohne Einfluss auf den beobachteten Widerstand ist.

Von den unter III angeführten Werthen der Widerstandscapacität, die mit $MgSO_4$ Max. ermittelt sind, wurden der dritte und vierte erhalten, nachdem die bereits gut platinirten Electroden einer ein- und zweimaligen Nachplatinirung unterzogen waren. Ob die nach dem Nachplatiniren beobachtete Änderung der Widerstandscapacität um ca. 0,4% der Veränderung einer etwa noch vorhandenen geringen Polarisation zuzuschreiben ist, lasse ich dahin gestellt sein.

Das nicht ganz vollständige Verschwinden des Tones

beeinträchtigt kaum die Genauigkeit der erhaltenen Zahlen; denn in den meisten Fällen ist das Minimum des Tones mit dem deutlichen Auftreten eines schwachen Obertones verbunden, während der Grundton verschwindet. Ein mit empfindlichen Ohr begabter Beobachter findet dadurch leicht die richtige Stellung des Contactröllchens. Im Interesse einer bequemen und schnellen Einstellung des Röllchens ist natürlich ein möglichst schwaches Minimum sehr wünschenswerth.

Die gänzliche Beseitigung des Tönens ist mir fast vollkommen nach Beendigung meiner Widerstandsmessungen gelungen. Das durch die weiter unten beschriebene Behandlung der Electroden erreichte Tonminimum stand dem absoluten Verschwinden des Tones sehr nahe und war nur bei gespannter Aufmerksamkeit des Gehörsinnes und festem Andrücken des Telephons ans Ohr wahrnehmbar. Die vielen Versuche, welche ich anfänglich anstelle, um das Telefon zu absolutem Schweigen zu bringen, liefen im wesentlichen darauf hinaus, den Verlauf der Inductionsströme möglichst continuirlich zu machen, hatten aber nicht den gewünschten Erfolg. Dieses negative Resultat führte mich auf die Vermuthung, dass das nicht vollständige Verschwinden des Tones zusammenhänge mit der bekannten Eigenschaft des Platin-mohrs, energisch den Sauerstoff der Luft zu absorbiren. Es war demnach zu versuchen, ob durch die Beseitigung des absorbirten Sauerstoffs ein absolutes Schweigen des Telefons erzielt werden könne. Zu dem Zwecke brachte ich die Electroden mit electrolytisch entwickeltem Wasserstoff in Berührung, indem ich jede derselben als Kathode in verdünnte Schwefelsäure eintauchte.¹⁾ Das Resultat dieses Versuches war ein in hohem Grade befriedigendes; denn die so behandelten Electroden liessen, bei der Widerstandsmessung verwendet, ein fast absolutes Verschwinden des Tones ein-

1) Bei diesem Verfahren dringt eine bedeutende Menge Wasserstoff in den Platinmohr ein, ohne frei zu werden; denn es vergeht eine merkliche Zeit, ehe an der Kathode H-Bläschen sichtbar werden, während an der blanken Platinanode die Sauerstoffentwicklung sofort mit dem Stromschlusse beginnt.

treten. Die der Wasserstoffentwicklung ausgesetzten Electroden liefern, was noch besonders wichtig erscheint, denselben Widerstand wie vor dieser Behandlung. Es beweisen dieses Widerstandsmessungen an einer 25,03 prozentigen CdSO_4 -Lösung. Die Untersuchung derselben in Gefäss II lieferte Zahlen, die weiter unten in Tabelle I mitgetheilt sind. Da das Tonminimum bei dieser Lösung stärker als bei den meisten anderen Versuchen erschien, so wurde die Untersuchung in demselben Gefäss wiederholt, nachdem die Electroden in der oben beschriebenen Weise mit Wasserstoff in Berührung gebracht waren. Das kaum hörbare Tonminimum, welches jetzt noch vorhanden war, liess hinsichtlich der bequemen und schnellen Einstellung des Contactröllchens nichts zu wünschen übrig. Die letzte Beobachtung ergab für das mit 10^8 multiplicirte, auf Quecksilber bezogene Leitungsvermögen bei der Temperatur $17,96^\circ$ den Werth 399,7, während aus den Versuchen vor der Behandlung mit Wasserstoff 399,5 als entsprechende Zahl gefunden wird. Das nicht vollständige Verschwinden des Tones scheint hiernach keine Fehlerquelle zu bilden. Denselben Erfolg, der sich infolge der Behandlung der Electroden mit Wasserstoff ergibt, habe ich dadurch erzielt, dass ich die Electroden einige mal abwechselnd in eine Lösung von Platinchlorid und in absoluten Alkohol eintauchte. Dieses Verfahren bildet ein bekanntes Mittel, um dem Platinmohr seine absorbirende Wirksamkeit zu nehmen.

Hinsichtlich der Anordnung der Apparate für die Widerstandsmessung ist noch Folgendes zu erwähnen. Das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Glasgefäß stand zur Herstellung einer constanten Temperatur in einem mit Wasser gefüllten Zinkkasten, welcher sich in einem zweiten mit Wasser gefüllten Zinkkasten befand, sodass die Böden beider Kästen um einige Centimeter voneinander entfernt waren. Die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde an einem in Zehntelgrade getheilten Thermometer von Geissler abgelesen, dessen Kugel mit dem mittleren Theile des Widerstandsgefäßes in Berührung stand. Die Lage der festen Punkte wurde ermittelt und die des Eispunktes von

Zeit zu Zeit controlirt. Die Aenderung des Rheostatenwiderstandes mit der Temperatur wurde auf Grund der Angaben eines neben dem Rheostaten hängenden Thermometers in Rechnung gezogen.

2. Die Lösungen.

Die Chemikalien, welche zur Untersuchung gelangten, sind sämmtlich als chemisch rein aus der Fabrik des Hrn. Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen. Für jede Lösung ist das spec. Gewicht bei 18° und der Procentgehalt wasserfreien Salzes, d. h. das in hundert Gewichtstheilen Lösung enthaltene Gewicht wasserfreien Salzes ermittelt. Das spec. Gewicht wurde bei zwei Temperaturen mittelst des Pyknometers bestimmt und daraus dasjenige bei 18° interpolirt. Bei der Bestimmung des Procentgehaltes haben mir die Hrn. Dr. La Coste, Dr. Bauer und Dr. Halberstadt in freundlichster Weise Beihülfe geleistet.

Der Procentgehalt der concentrirtesten CdCl_2 -Lösung wurde von Hrn. Dr. La Coste durch Cl-Bestimmung ermittelt. Hr. Dr. Bauer bestimmte denselben für die concentrirtesten Lösungen von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdBr_2 und HgCl_2 durch die von Classen neuerdings ausgebildete Analyse auf electrolytischem Wege.¹⁾ Die Concentration der salzreichsten CdSO_4 - und HgBr_2 -Lösung ist von Hrn. Dr. Halberstadt ermittelt. Der Gehalt an CdSO_4 ist gefunden, indem ein bestimmtes Gewicht der Lösung abgedampft und das übrig bleibende trockene Salz gewogen wurde. Die Ermittelung des HgBr_2 geschah mittelst der electrolytischen Analyse. Den Procentgehalt der concentrirtesten K_2CdJ_4 -Lösung habe ich durch Abwägen von CdJ_3 und KJ nach äquivalenten Mengen und Wasser erhalten, wobei dem geringen vorher ermittelten Wassergehalte beider Salze Rechnung getragen wurde. Ebenso ist der Gehalt der fünfprozentigen KJ-Lösung durch directes Abwägen von Salz und Wasser gefunden. Aus diesen concentrirtesten Lösungen sind durch Vermischen mit Wasser nach bestimmten Gewichtsverhältnissen die verdünnteren

1) Classen, Quantitative Analyse auf electrolytischem Wege. Aachen, 1882, Verlag von J. A. Mayer.

Lösungen hergestellt. Die CdJ_2 -Lösungen endlich sind mit Ansnahme von zweien einzeln durch Abwägen von Salz und Wasser bestimmt. Bei der 44,13 prozentigen Lösung erfolgte die Bestimmung durch Eindampfen und Trocknen. Die concentrirteste CdJ_2 -Lösung ist eine gesättigte. Ihr Procentgehalt 47,5 ist auf Grund der Angaben von Kremers¹⁾ und Eder²⁾ über die Löslichkeit von CdJ_2 berechnet. Der Zahl mag eine Unsicherheit von 0,5 Proc. anhaften, zumal da die Sättigungstemperatur von mir nicht beobachtet wurde.

Für einige der untersuchten Salze liegen bereits Bestimmungen von Procentgehalt und specifischem Gewicht vor. Folgende Tabelle gibt die einem bestimmten Procentgehalte entsprechenden specifischen Gewichte unter Weglassung der vierten Decimale, wie sie die Beobachtungen von Kremers³⁾, B. Franz⁴⁾ und mir ergeben haben. Die von mir gefundenen Zahlen sind auf graphischen Wege interpolirt.

	Procent- gehalt	Spec. Gewicht bei 19,5° C. bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur		Procent- gehalt	Spec. Gewicht bei 19° bez. auf H_2O von 4° Gr.		
		Kremers	Gr.		B. Franz		
CdCl_2	14,90	1,140	1,144	Cd(NO ₃) ₂	5	1,053	1,041
	25,93	1,269	1,276		10	1,098	1,087
	35,63	1,404	1,419		20	1,213	1,190
	41,63	1,500	1,516		30	1,357	1,312
CdBr_2	24,84	1,257	1,260		40	1,537	1,459
	37,70	1,443	1,452				
CdJ_2	29,26	1,310	1,314				

Die Abweichungen zwischen den von Hrn. Kremers und mir gefundenen Zahlen entsprechen Concentrationsunterschieden, deren Betrag bei der 41,63 prozentigen CdCl_2 -Lösung ein Prozent erreicht. Dass die von Hrn. Dr. La Coste ausgeführte Analyse der concentrirtesten CdCl_2 -Lösung mit einem Fehler behaftet sei, ist nicht anzunehmen.

1) Kremers, Pogg. Ann. 104. p. 162. 1858.

2) Eder, Dingl. Journ. 221. p. 189. 1876.

3) Kremers, Pogg. Ann. 105. p. 366. 1858; 108. p. 117. 1859;
111. p. 61. 1860.

4) B. Franz, Kolbe's Journ. (2) 5. p. 293. 1872.

Denn durch Eindampfen und Trocknen derselben Lösung fand ich 49,74 als Prozentgehalt, während die Cl-Bestimmung die wenig abweichende Zahl 49,51 ergab.

Sehr bedenklich sind die Unterschiede zwischen den Werthen des Hrn. B. Franz und den von mir für $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ mitgetheilten Zahlen. Die Differenz der spec. Gewichte für 40 Proc. entspricht nahe einem Concentrationsunterschiede von 5 Proc. Dass die Unterschiede durch Fehler hervorgerufen sind, die von unserer Seite begangen wurden, halte ich für unwahrscheinlich. Denn der von Hrn. Dr. Bauer auf electrolytischem Wege für die salzreichste Lösung gefundene Prozentgehalt 48,80 ist in wahrer Uebereinstimmung mit der Zahl 48,13. Letztere ist das Resultat einer Analyse, bei welcher aus einem Theile der Lösung von bekanntem Gewicht CdCO_3 durch Na_2CO_3 ausgefällt und erstes getrennt vom Filter durch Glühen in CdO verwandelt wurde. Ausserdem lieferte eine von mir ausgeführte Controlbestimmung den Werth 48,73 für den Prozentgehalt. Derselbe wurde gefunden, indem man ein bestimmtes Gewicht der Lösung vorsichtig eindampfte und trocknete, worauf durch anhaltendes Glühen $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ in CdO übergeführt und letzteres gewogen wurde. Bezuglich der Reinheit des Präparates sei bemerkt, dass die Lösung neutral war, und dass sie kaum nachweisbare Spuren von Eisen, dagegen kein Zink enthielt.

3. Die gefundenen Leitungsvermögen und ihre Temperaturcoefficienten.

In der untenstehenden Tabelle I sind die Resultate meiner Messungen übersichtlich zusammengestellt. Für jede Lösung sind die Leitungsvermögen für zwei Temperaturen in der Nähe von 18° und 26° ermittelt. Die Widerstände, aus denen dieselben berechnet sind, wurden aus einer grösseren Anzahl von Walzeneinstellungen abgeleitet. Bei 18° sind im allgemeinen 16, bei 26° 24 Einstellungen gemacht. Je vier solcher Einstellungen, während welcher die Temperatur mindestens zweimal abgelesen wurde, combinierte ich zu einer Widerstandsmessung, sodass bei niedriger Temperatur vier, bei höherer sechs Bestimmungen vorliegen. Aus den so gewonnenen

Widerständen und Temperaturen wurde das Mittel genommen und dieses zur Berechnung der Leitungsvermögen verwandt, wie sie die Tabelle angibt. Eine Einzelangabe der aus vier Einstellungen berechneten Widerstände unterlasse ich, um die Tabelle nicht zu umfangreich zu machen. Es sei nur bemerkt, dass die einzelnen in der Nähe von 18° und 26° gemessenen Widerstände im allgemeinen den geringen Temperaturschwankungen in befriedigender Weise folgen. Erreichte während einer Reihe von vier Einstellungen die Temperaturschwankung den Betrag von $0,08^\circ$, so wurde die Messung verworfen.

In Tabelle I findet sich angegeben der Prozentgehalt P , die mit 1000 multiplizierte Molekülezahl m , die bei den zwei Temperaturen τ beobachteten spec. Gewichte s , das spec. Gewicht s_{18} bei 18° , die Werthe des mit 10^8 multiplizierten, auf Quecksilber bezogenen Leitungsvermögens k , die für die Temperaturen t gefunden wurden, das daraus berechnete Leitungsvermögen $k_{18} \cdot 10^8$ bei 18° und endlich der Temperaturcoefficient Ak/k_{18} , d. h. die Zunahme des Leitungsvermögens bei 22° in Theilen des Leitungsvermögens bei 18° . Ausserdem ist bei jeder Lösung angegeben, welches Gefäss bei der Widerstandsmessung verwendet wurde. Die Molekülezahlen m sind nach F. Kohlrausch¹⁾ berechnet aus der Gleichung:

$$m = 10 \cdot \frac{P \cdot s_{18}}{A},$$

in welcher A das electrochemische Molekulargewicht bedeutet, d. h. das Gewicht des chemischen Moleküls getheilt durch die Anzahl der bei seiner Zerlegung durch den Strom gelösten Valenzen. Für $CdCl_2$ und CdJ_2 ist stets $A = \frac{1}{2} CdCl_2$ und $= \frac{1}{2} CdJ_2$ gesetzt. Wollten wir hier der Hittorf'schen Auffassung der electrolytischen Vorgänge folgen, so würden für concentrirtere Lösungen die Molekülezahlen in anderer Weise zu berechnen sein. Für CdJ_2 wäre $A = \frac{1}{2} Cd_2J_4 = CdJ_2$ entsprechend den Ionen $\frac{1}{2} Cd$ und $\frac{1}{2} CdJ_4$, für $CdCl_2$ wäre es ebenfalls ein einfaches Multiplum von $\frac{1}{2} CdCl_2$. Für K_2CdJ_4 ist den Ionen $\frac{1}{2} K_2$ und $\frac{1}{2} CdJ_4$ entsprechend $A = \frac{1}{2} K_2CdJ_4$ gesetzt.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 14—15; 145—147. 1879.

Es sei hier noch bemerkt, dass eine Änderung des Leistungsvermögens der 40,03 prozentigen CdJ₂-Lösung bei plötzlicher Beleuchtung derselben mittelst einer Magnesiumhandlampe nicht constatirt werden konnte.

Tabelle I.

	Procent- geh. P	Molekul- Zahl 1000 m	Specificches Gewicht			Leistungsvermögen		
			r	s	s ₁₈	t	k · 10 ⁸	k ₁₈ · 10 ⁸
CdCl ₂	0,849	93,7	17,44°	1,0063	1,0062	18,32°	45,8 III	45,5 0,0224
			20,44	1,0056		25,82	53,4	
	5,01	574	17,07	1,0440	1,0437	18,18	156	155 0,0218
			25,50	1,0418		25,85	181	
	10,04	1203	17,12	1,0926	1,0923	17,57	223	225 0,0217
			25,51	1,0898		26,78	268	
	14,94	1874	17,23	1,1439	1,1436	18,17	263	262 0,0218
			25,49	1,1410		25,79	306	
	19,80	2603	17,11	1,1987	1,1984	18,56	281	277 0,0227
			25,45	1,1952		25,62	325	
CdBr ₂	29,97	4373	16,22	1,3311	1,3302	18,00	262	262 0,0252
			28,46	1,3272		26,14	316	
	40,18	6558	16,15	1,4912	1,4899	18,22	205	204 0,0291
			23,46	1,4863		25,84	251	
	49,51	9067	16,24	1,6710	1,6697	17,93	131	131 0,0353
			23,46	1,6655		26,11	169	
	1,010	75,1	17,74°	1,0073	1,0073	17,87°	33,3 III	33,4 0,0232
			19,96	1,0069		26,08	39,6	
	5,07	390	18,37	1,0436	1,0437	18,05	102	101 0,0225
			20,05	1,0430		25,92	120	
CdJ ₂	10,10	813	17,95	1,0916	1,0916	18,11	153	152 0,0232
			19,83	1,0910		25,83	180	
	20,11	1781	17,94	1,2004	1,2004	17,78	218	210 0,0239
			20,34	1,1995		26,11	262	
	29,95	2936	17,81	1,3289	1,3288	17,82	252	253 0,0258
			19,83	1,3278		26,12	306	
	42,99	4904	17,74	1,5466	1,5464	17,86	241	242 0,0288
			19,77	1,5449		26,11	299	
	1,017	56,2	17,40°	1,0074	1,0073	19,04°	20,3 III	19,7 0,0286
			20,44	1,0068		25,21	23,6	
CdS	4,87	278	20,61	1,0402	1,0413	18,62	56,4	55,5 0,0261
			23,62	1,0390		24,98	65,5	
	10,03	599	19,44	1,0880	1,0885	17,01	94,3	96,6 0,0248
			23,32	1,0868		26,60	117,2	
	14,67	913	21,91	1,1341	1,1354	17,03	129	132 0,0242
			28,54	1,1321		26,79	160	
	19,54	1274	18,67	1,1888	1,1890	17,58	167	169 0,0240
			22,66	1,1872		26,35	202	
	29,60	2138	18,75	1,3168	1,3171	17,52	231	234 0,0244
			24,69	1,3139		26,26	281	

(Fortsetzung von Tabelle I.)

	Procent- geh. P	Molecul- Zahl 1000 m	Specifisches Gewicht			Leitungsvermögen			$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
			τ	s	s_{18}	t	$k \cdot 10^8$	$k_{18} \cdot 10^8$	
CdJ ₂	40,03	3254	17,85°	1,4822	1,4821	18,21°	282	281	0,0254
			24,28	1,4781		25,54	334		
	44,13	3770	17,32	1,5581	1,5576	17,41	286	290	0,0258
			22,52	1,5544		26,20	352		
	47,5	—	—	—		17,75	291	293	0,0263
			—	—		26,21	356		
K ₂ CdJ ₄	1,006	29,1	17,72°	1,0066	1,0065	18,15°	38,4 III	38,3	0,0235
5,5	0,0224		19,87	1,0061		25,86	45,2		
5	0,0218	151	16,59	1,0390	1,0387	19,04	151	148	0,0227
			19,80	1,0383		25,18	172		
	10,14	315	18,09	1,0821	1,0821	18,27	280	278	0,0224
			19,71	1,0817		25,65	326		
	15,11	490	17,73	1,1281	1,1280	17,82	406	408	0,0218
			19,48	1,1275		26,09	480		
	25,25	896	17,52	1,2340	1,2338	18,25	693 II	689	0,0214
			19,68	1,2329		25,72	803		
	34,96	1362	17,90	1,3553	1,3552	18,51	996	986	0,0207
			19,40	1,3540		25,49	1138		
	45,12	1957	17,95	1,5086	1,5086	18,30	1326 I	1319	0,0198
			19,80	1,5072		25,64	1518		
KJ	1,044	63,4	17,65°	1,0062	1,0062	18,03°	68,3 III	68,2	0,0215
			19,70	1,0059		25,92	79,9		
	5,00	313	17,94	1,0363	1,0363	18,01	315	315	0,0207
			20,24	1,0357		26,04	368		
Cd(NO ₃) ₂	1,014	86,8	17,95°	1,0070	1,0070	18,15°	65,4 III	65,2	0,0226
			19,77	1,0067		25,89	76,8		
2	0,0232	444	18,04	1,0416	1,0416	18,02	270 II	270	0,0221
			20,36	1,0406		26,04	318		
	10,07	930	18,04	1,0575	1,0575	18,34	483	480	0,0215
			20,36	1,0569		25,62	558		
	20,20	2047	17,95	1,1926	1,1926	18,27	778	773	0,0212
			19,77	1,1918		25,75	900		
	30,00	3345	17,57	1,3127	1,3124	18,17	895 I	891	0,0214
			19,86	1,3114		25,76	1039		
	39,99	4957	17,79	1,4590	1,4589	18,32	847	841	0,0228
			20,01	1,4574		25,71	989		
	48,30	6580	18,00	1,6034	1,6034	18,08	698	697	0,0253
			20,01	1,6017		25,91	836		
CdSO ₄	0,282	27,2	17,75°	1,0015	1,0015	18,13°	14,4 III	14,3	0,0221
			20,00	1,0010		25,93	16,9		
	1,011	98,3	17,72	1,0085	1,0085	18,06	38,9	38,9	0,0210
			20,99	1,0079		26,01	45,4		
	5,08	514	17,82	1,0495	1,0495	18,15	137	137	0,0206
			21,33	1,0487		25,82	159		
	10,11	1076	17,64	1,1040	1,1039	18,19	233 II	232	0,0206
			20,00	1,1032		25,79	269		

(Fortsetzung von Tabelle I.)

	Procent- geh. <i>P</i>	Molecul- Zahl 1000 m	Specificisches			Leitungsvermögen		
			<i>r</i>	<i>s</i>	<i>s</i> ₁₈	<i>t</i>	<i>k</i> · 10 ⁸	<i>k</i> ₁₈ · 10 ⁸
CdSO ₄	25,03	3127	17,66°	1,2956	1,2955	18,16°	401	400
			20,11	1,2949		25,92	470	
	36,07	5133	18,06	1,4755	1,4756	18,23	394 I	392
HgCl ₂			19,64	1,4748		25,79	470	
	0,229	17,0	17,92°	1,0008	1,0008	18,24°	0,41 III	0,41
			20,24	1,0003		25,79	0,55	
	1,013	75,4	17,55	1,0074	1,0073	18,10	1,06	1,06
			20,23	1,0069		25,94	1,37	
HgBr ₂	5,08	392	18,19	1,0444	1,0445	18,02	3,91	3,91
			20,72	1,0438		25,98	4,69	
	0,223	12,4	17,99°	1,0007	1,0007	18,09°	0,15	0,15
			20,87	1,0001		25,92	0,19	
	0,422	23,6	18,19	1,0025	1,0025	18,01	0,24	0,24
			20,40	1,0020		25,94	0,30	

In der folgenden Tab. II (p. 193) theile ich für abgerundete Prozentzahlen die Werthe des Leitungsvermögens bei 18°, die zugehörigen Temperaturcoëfficienten und die spec. Gewichte bei 18° für die Cadmiumsalze mit. Die Abrundung geschah nach demselben Verfahren, welches bereits früher von F. Kohlrausch und mir zu gleichem Zwecke angewandt wurde.¹⁾ Die mit einer eingeklammerten Prozentzahl in einer Horizontalreihe stehenden Werthe sind direct aus graphischen Darstellungen entnommen und daher weniger genau.

Indem ich F. Kohlrausch weiter in der Anordnung des Beobachtungsmaterials folge, gebe ich in Tabelle III eine Zusammenstellung der Leitungsvermögen und Temperaturcoëfficienten der Cadmiumsalze für abgerundete Moleculzahlen. Dieselben sind nach dem von F. Kohlrausch benutzten Verfahren²⁾ aus je zwei Curven für jeden Stoff entnommen. Hinsichtlich der Genauigkeit der so erhaltenen Zahlen gilt im allgemeinen dasselbe, was F. Kohlrausch darüber l. c. sagt. Weniger genau sind die den Molecul-

1) F. Kohlrausch u. Gr., Pogg. Ann. 154. p. 225. 1875.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 146—148. 1879.

Tabelle II.

10^6	$\frac{\Delta k}{k_{1s}}$		P	s_{1s}	$k_{1s} \cdot 10^8$	$\frac{\Delta k}{k_{1s}}$		P	s_{1s}	$k_{1s} \cdot 10^8$	$\frac{\Delta k}{k_{1s}}$
0	0,0223	CdCl_2	1	1,0063	51,1	0,0222	K_2CdJ_4	1	1,0065	38,1	0,0235
			5	1,0436	155	0,0218		5	1,0384	146	0,0227
			10	1,0919	224	0,0217		10	1,0808	275	0,0224
			15	1,1443	262	0,0218		15	1,1269	405	0,0218
			20	1,2007	277	0,0228		20	1,1770	537	0,0215
			(25)	1,2620	276	0,0239		25	1,2313	682	0,0214
			30	1,3305	262	0,0252		(30)	1,2890	833	0,0211
			(35)	1,4075	237	0,0269		35	1,3557	987	0,0207
			40	1,4878	205	0,0290		(40)	1,4282	1149	0,0203
			(45)	1,5775	168	0,0319		45	1,5065	1315	0,0198
			50	1,6799	127	0,0353					
0,15	0,038	CdBr_2	1	1,0072	33,1	0,0232	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1	1,0069	64,4	0,0226
			5	1,0481	101	0,0226		5	1,0415	269	0,0221
			10	1,0907	152	0,0232		10	1,0869	477	0,0215
			(15)	1,1432	190	0,0236		(15)	1,1360	639	0,0213
			20	1,1991	219	0,0239		20	1,1903	769	0,0212
			(25)	1,2605	239	0,0247		(25)	1,2500	855	0,0213
			30	1,3296	253	0,0258		30	1,3125	891	0,0214
			(35)	1,4052	257	0,0270		(35)	1,3802	883	0,0220
			(40)	1,4915	251	0,0281		40	1,4590	841	0,0228
			45	1,5467	242	0,0288		(45)	1,5430	766	0,0242
								48	1,5978	703	0,0252
0,24	0,032	CdJ_3	1	1,0071	19,7	0,0286	CdSO_4	1	1,0084	38,6	0,0210
			5	1,0425	56,5	0,0260		5	1,0486	185	0,0206
			10	1,0883	96,4	0,0248		10	1,1026	230	0,0206
			15	1,1392	135	0,0241		(15)	1,1607	302	0,0208
			20	1,1943	172	0,0240		(20)	1,2245	361	0,0214
			(25)	1,2550	206	0,0241		25	1,2950	400	0,0223
			30	1,3228	236	0,0244		(30)	1,3725	405	0,0236
			(35)	1,4000	262	0,0248		(35)	1,4575	395	0,0251
			40	1,4816	281	0,0253		36	1,4743	392	0,0255
			45	1,5741	291	0,0259					

zahlen 2, 2,5, 3,5, 4 und 4,5 entsprechenden Leitungsvermögen von CdSO_4 wegen des grösseren Concentrationsintervales zwischen dem interpolirt wurde. Die grösste Abweichung der beiden graphisch bestimmten Werthe erreicht hier zwei Proc. Die Zahlen für die Leitungsvermögen, die kleineren Moleculzahlen als 0,5 entsprechen, zeigen Abweichungen bis zu 2,5 Proc. voneinander. Ich habe dieselben mitgetheilt, damit der Leser einen Maassstab gewinne für das sehr merklich verzögerte Wachsen des Leitungsvermögens mit zunehmender Moleculzahl, wenn der Salzgehalt ein geringer ist.

Tabelle III.

	<i>m</i>	$k_{18} \cdot 10^8$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$			<i>m</i>	$k_{18} \cdot 10^8$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
CdCl_2	0,1	47,4	0,0224	K_2CdJ_4	0,1	104	0,0230	
	0,2	77,0	222		0,2	188	226	
	0,3	102	221		0,3	268	225	
	0,4	124	220		0,4	342	222	
	0,5	143	219		0,5	415	217	
	1	206	217		1	758	213	
	1,5	244	217		1,5	1070	215	
	2	266	219		2	1341	197	
	2,5	276	225					
	3	279	233					
	3,5	277	239					
	4	270	246					
	5	247	262					
CdBr_2	6	220	280					
	7	192	301					
	8	163	325					
	9	134	351					
	0,1	40,4	0,0231	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,1	73,2	0,0226	
	0,2	65,4	229		0,2	135	224	
	0,3	86,0	226		0,3	193	223	
	0,4	108	225		0,4	247	222	
	0,5	117	226		0,5	297	221	
	1	168	235		1	504	214	
	1,5	203	237		1,5	651	213	
	2	229	242		2	765	212	
	2,5	246	250		2,5	836	213	
	3	258	259		3	877	213	
	3,5	254	267		3,5	893	215	
	4	252	274		4	886	218	
	4,5	248	281		4,5	868	222	
CdJ_2	5	259	259	CdSO_4	5	839	229	
	6	168	235		5,5	799	236	
	7	203	237		6	755	244	
	8	229	242		6,5	705	252	
	8,5	253	259		0,1	39,9	0,0210	
	9	258	259		0,2	67,1	208	
	9,5	254	267		0,3	91,4	207	
	10	252	274		0,4	114	206	
	10,5	248	281		0,5	135	206	
	11	253	259		1	221	206	
	12	43,7	266		1,5	284	208	
	13	58,8	259		2	331	210	
	14	72,5	255		2,5	368	215	
	15	84,9	251		3	394	221	
	16	142	241		3,5	409	228	
	17	188	240		4	411	236	
	18	225	242		4,5	405	244	
	19	253	247		5	395	253	
	20	273	251					
	21	286	256					

4. Gang des Leitungsvermögens mit der Concentration der Lösungen.

Ueber den Gang des Leitungsvermögens mit der Concentration der Lösungen geben die Tabellen I, II und III

näheren Aufschluss. Eine allgemeine Uebersicht über denselben erhält man durch die in Fig. 1 u. 2 Taf. II gezeichneten Curven, deren Abscissen die Moleculzahlen darstellen, während die Leitungsvermögens $k_{18} \cdot 10^8$ als Ordinaten aufgetragen sind. In Fig. 1 sind die Curven für die Cadmiumsalze und ausserdem für einige von anderen Beobachtern untersuchte Salze eingetragen. Fig. 2 gibt die Curven für $HgCl_2$ und $HgBr_2$. Die Coordinaten sind hier in grösserem Maassstabe aufgetragen als in Fig. 1, weil Leitungsvermögen und Löslichkeit beider Quecksilbersalze von nur geringer Grösse sind. In Fig. 1_a sind die Temperaturcurven verzeichnet, welche die zusammengehörigen Werthe von m und $\Delta k/k_{18}$ für die Cadmiumsalze liefern. Die beiden Curvensysteme in Fig. 1 und Fig. 1_a für $k_{18} \cdot 10^8$ und $\Delta k/k_{18}$ zeigen eine bereits bei anderen Salzen von F. Kohlrausch bemerkte Beziehung zu einander.¹⁾ Diese besteht darin, dass im allgemeinen der Temperaturoeffizient um so grösser ist, je kleiner das Leitungsvermögen, und umgekehrt, sodass Fig. 1_a, wenn auch nicht in allen Theilen, so doch im grossen und ganzen als das „verzerrte Spiegelbild“ von Fig. 1 erscheint.

Da das chemische Verhalten des Zinks dem des Cadmiums sehr ähnlich ist, so habe ich ausser den Curven der Cd-Salze auch einige der entsprechenden Zn-Salze eingetragen. Die Curve für $ZnSO_4$ ist nach den Beobachtungen von Beetz²⁾ und F. Kohlrausch auf Grund der von letzterem gegebenen Tabelle³⁾ construit. Bei $ZnCl_2$ sind die Beobachtungen von Long⁴⁾ und bei $Zn(NO_3)_2$ die von Freund⁵⁾ benutzt. Für letzteres Salz ist nur ein Punkt verzeichnet. Endlich ist zur Vergleichung des Leitungsvermögens von K_2CdJ_4 und KJ die Curve für letzteres Salz nach den Beobachtungen von F. Kohlrausch und Tollinger⁶⁾ eingetragen.

Wie man sieht, sind die Leitungsvermögen für die beiden

1) l. c. p. 195—196.

2) Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 150. 1879.

4) Long, Wied. Ann. 11. p. 37. 1880.

5) Freund, Wied. Ann. 7. p. 44. 1879.

6) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 16 u. 149. 1879.

Sulphate und Nitrat¹⁾ bei gleicher Molecülzahl wenig verschieden. Sehr voneinander abweichend verlaufen dagegen die Curven für CdCl_2 und ZnCl_2 . Das Leitungsvermögen des letzteren ist bei gleichem m bis zu fünfmal grösser als das von CdCl_2 , ein Umstand, der bei zwei chemisch so ähnlichen Stoffen, deren Sulphate und Nitrat zudem wenig verschiedene Leitungsvermögen besitzen, höchst auffällig erscheinen muss. Ganz besonders hervorzuheben ist ferner die Reihenfolge der drei Cd-Haloidsalze, wenn man diese nach der Grösse des Leitungsvermögens ordnet. Es zeigt sich nämlich für Lösungen bis etwa zur Molecülzahl 2, dass bei gleichem m das Chlorid am besten, das Jodid am wenigsten gut leitet, während das Bromid hinsichtlich des Leitungsvermögens in der Mitte steht. Diese Reihenfolge erscheint deshalb bemerkenswerth, weil die bisherigen Versuche stets die umgekehrte Reihenfolge ergeben haben.²⁾ Dieselbe abnorme Reihenfolge zeigen auch die beiden Hg-Salze (s. Fig. 2). Das Chlorid leitet auch hier bei gleicher Molecülzahl besser als das Bromid.

Das Leitungsvermögen des Doppelsalzes K_2CdJ_4 ist, wenn wir von sehr verdünnten Lösungen zunächst absehen, kleiner als das gleichem m entsprechende Leitungsvermögen von KJ. Es dürfte sich dieses Verhalten dadurch erklären, dass der zur Anode wandernde Bestandtheil des Doppelsalzes, nach Hittorf $\frac{1}{2}\text{CdJ}_4$, wegen seiner complicirteren Zusammensetzung grössere Bewegungshindernisse zu überwinden hat, als das Anion J des KJ.

Bei den meisten der untersuchten Cd-Salze zeigt sich die Erscheinung des Maximums. Auf Grund graphischer Darstellungen finde ich folgende Maxima $k_{18} \cdot 10^8$ für die Procentgehalte P :

1) Die Vergleichung der Nitrat ist nur innerhalb eines kleinen Concentrationsintervalles möglich, da Freund's concentrirteste Lösung eine fünfprocentige ist.

2) Ein Blick in F. Kohlrausch's Tabelle VII, Wied. Ann. 6. p. 148. 1879 lässt dieses leicht erkennen.

	<i>P</i>	$k_{18} \cdot 10^3$
CdCl ₂	21,6	278
CdBr ₂	34,4	257
Cd(NO ₃) ₂	31,4	893
CdSO ₄	28,6	405

Schliesslich verdienen noch die Temperaturcoefficienten der Hg-Salze besonderer Erwähnung wegen ihrer Grösse. Werthe wie 0,044 und 0,038 für die verdünntesten Lösungen von HgCl₂ und HgBr₂ sind bisher nur für wenige Stoffe in concentrirter Lösung gefunden.

5. Verdünnte Lösungen.

Das molekulare Leitungsvermögen, d. h. der Werth, welchem sich das Verhältniss des Leitungsvermögens zur Moleculzahl bei wachsender Verdünnung annähert, erscheint besonders wichtig durch seine einfache Beziehung zu den Ueberführungszahlen der Ionen verdünnter Lösungen, die durch das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen gegeben ist. F. Kohlrausch stellt für verdünnte Lösungen die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Moleculzahl *m* oder dem in der Gewichtseinheit der Lösung enthaltenen Salzgewicht *p* dar durch die beiden quadratischen Gleichungen:

$$k_{18} = \lambda \cdot m - \lambda' m^2, \quad k_{18} = \alpha \cdot p - \alpha' p^2,$$

in denen λ , λ' , α und α' Constanten für jede Substanz bezeichnen. Das molekulare Leitungsvermögen ist durch die Constante λ , sowie durch $A\alpha/1000$ gegeben, wenn A das electrochemische Moleculargewicht bedeutet. Aus den beiden so gefundenen wenig verschiedenen Werthen des molekularen Leitungsvermögens nimmt F. Kohlrausch das Mittel und führt dasselbe in die spätere Rechnung ein.

Bei den Cd-Salzen sind nun die Curven, wie sie durch meine Beobachtungen für verdünnte Lösungen festgelegt sind, derartig gekrümmt, dass zur Darstellung des wirklichen Verlaufs derselben quadratische Gleichungen der obigen Form im allgemeinen nicht genügen. Bereits zu Anfang meiner Versuche fiel mir dieses bei CdJ₂ auf und veranlasste

ig ver-
agegen
mögen
ser als
o ähn-
wenig
lig er-
ner die
e nach
t sich
ass bei
nigsten
itungs-
scheint
e stets
be ab-
Fig. 2).
besser

J₄ ist,
osehen,
rmögen
cklären,
Doppel-
irteren
über-
ich die
r Dar-
rocent-

nen Con-
ng eine
p. 148.

mich, ausser der fünfprozentigen Lösung noch eine stärker verdünnte von 1 Proc. zu untersuchen. Um ein möglichst homogenes Material zu erhalten, wurden für die übrigen Cd-Salze ebenfalls die Leitungsvermögen einprozentiger Lösungen bestimmt.

In Ermangelung einer Formel, die den Gang des Leitungsvermögens verdünnter Lösungen für die untersuchten Salze genau darstellt, habe ich mich einstweilen quadratischer Gleichungen von der obigen Form bedient und die Rechnung für die einzelnen Salze unter Zugrundelegung verschiedener Werthe paare von k_{18} und m , resp. p ausgeführt. Die Resultate dieser Rechnung sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt. Zwei von den für KJ angeführten Werthen sind der Abhandlung von F. Kohlrausch¹⁾ entlehnt. (Tabelle IV s. p. 199.)

In der 2. und 3. Verticalcolumne sind die Werthe von $\lambda \cdot 10^8$ und $\lambda' \cdot 10^8$ angeführt, wie sie sich ergeben, wenn man diejenigen Leitungsvermögen und Moleculzahlen der Rechnung zu Grunde legt, die den beiden ungefähren Procentgehalten 1 und 5 der Tab. I entsprechen. Die Zahlen der 4. und 5. Columne sind aus den den Moleculzahlen 0,5 und 1 entsprechenden Leitungsvermögen berechnet. In den Columnen 6 bis 11 sind die Werthe von α , α' und $A\alpha \cdot 10^8 / 1000$ angegeben, welche die Rechnung mit den abgerundeten Procentzahlen 1 und 5, sowie 5 und 10 liefert. In der 12. Columnne findet sich das Verhältniss des mit 10^8 multiplizirten Leitungsvermögen zur Moleculzahl, berechnet aus den Wertheu für die ca. einprozentigen Lösungen. Endlich gebe ich in Columnne 13 Zahlen für $\lambda \cdot 10^8$ an, welche, wie ich glaube, dem wahren Verlaufe der Curven in unmittelbarer Nähe von $m = 0$ am meisten entsprechen. Dieselben sind dadurch gewonnen, dass aus sorgfältig ausgeführten Zeichnungen durch Ziehen einer Tangente der Differentialquotient dk_{18}/dm für das der ca. einprozentigen Lösung entsprechende m entnommen und mit dem zugehörigen Werthe paare k_{18} und m zur Berechnung von λ verwendet wurde. Die aus zwei Curven

1) l. c. p. 153.

Table IV.

erhaltenen λ , deren Mittelwerthe in Col. 13 angegeben sind, weichen in maximo um 3 % voneinander ab.

Wie man sieht, ergeben sich sehr verschiedene Werthe für λ . Dieselben werden um so grösser, je schwächere Concentrationen man der Rechnung zu Grunde legt. Die grössten Werthe kommen den λ der letzten Columne zu. Dass indessen auch sie noch nicht die wahren Werthe der λ darstellen, dafür spricht der Umstand, dass bei $CdSO_4$ ein grösseres λ erhalten wird, wenn der Rechnung die Moleculzahlen der ca. 1- und 0,3 prozentigen Lösung (s. Tab. I) zu Grunde gelegt werden. Letztere Lösung gelangte zufällig infolge eines Fehlers zur Untersuchung, welcher bei der vor der Herstellung der Lösung ausgeführten Rechnung begangen war. Bei Berücksichtigung dieser verdünntesten $CdSO_4$ -Lösung ergibt die Rechnung anstatt der Zahlen 395 und 512 der 12. und 13. Columne die erheblich grösseren Werthe 527 und 621.

Betrachten wir die λ der zweiten Columne, so ergibt sich für $\frac{1}{2}K_2CdJ_4$ das bemerkenswerthe Resultat, dass λ grösser ist als das von F. Kohlrausch gefundene molekulare Leitungsvermögen des KJ. Die Rechnung liefert $\lambda \cdot 10^8 = 1398$, während F. Kohlrausch als Mittel aus den beiden Zahlen der vierten und elften Columne für KJ $\lambda \cdot 10^8 = 1030$ findet.¹⁾ Die Curven für $\frac{1}{2}K_2CdJ_4$ und KJ müssen sich demnach in der Nähe von $m = 0$ schneiden, da bereits bei mässiger Concentration das Leitungsvermögen des Doppelsalzes kleiner ist als das einer KJ-Lösung von gleicher Moleculzahl (s. Fig. 1).

Das molekulare Leitungsvermögen des $\frac{1}{2}K_2CdJ_4$ erscheint nahe als die Summe der molekularen Leitungsvermögen von KJ und $\frac{1}{2}CdJ_2$.

Denn $\lambda \cdot 10^8 = 1030$ für KJ nach F. Kohlrausch und $\lambda \cdot 10^8 = 389$ für $\frac{1}{2}CdJ_2$ nach Col. 2 der Tabelle liefern summiert 1419, während für $\frac{1}{2}K_2CdJ_4$ der Werth 1398 gefunden wurde.

Da gegen diese Rechnung der Einwand erhoben werden

1) l. c. p. 157.

kann, dass F. Kohlrausch's λ aus Werthen des Leitungsvermögens berechnet ist, die anderen Concentrationen als den von mir zur Rechnung benutzten entsprechen, so habe ich, um auch hier möglichst homogenes Beobachtungsmaterial zu erhalten, das Leitungsvermögen einer ca. einprocentigen KJ-Lösung bestimmt (s. Tab. I). Daneben gelangte eine fünfprocentige Lösung lediglich der Controle meiner Zahlen wegen zur Untersuchung. Die für diese gefundenen Werthe (Tab. I) sind mit denen von F. Kohlrausch in recht guter Uebereinstimmung. Es ist für $P = 5,00\%$:

$$\begin{aligned} k_{10} \cdot 10^8 &= 317 & \frac{\Delta k}{k_{10}} &= 0,0206 & s_{10} &= 1,0363 & \left. \begin{array}{l} \text{nach den Versuchen von} \\ \text{F. Kohlrausch.}^1) \end{array} \right. \\ &= 315 & &= 0,0207 & &= 1,0363 & \left. \begin{array}{l} \text{nach denen des Ver-} \\ \text{fassers.} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Berechnen wir aus den m , die der ca. ein- und der fünfprocentigen Lösung entsprechen, für KJ das molecularare Leitungsvermögen, so ergibt sich für die zweite Columne $\lambda \cdot 10^8 = 1093^2)$, ein Werth, der immer noch kleiner ist als die entsprechende Zahl für das Doppelsalz. Die Summation der so bestimmten $\lambda \cdot 10^8$ für KJ und $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ liefert $1093 + 389 = 1482$, also einen Werth, der um ca. 6 % grösser ist als das für $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CdJ}_4$ gefundenen $\lambda \cdot 10^8$. Legen wir der Rechnung die Zahlen der Col. 13 zu Grunde, so erhalten wir für die Summe der moleculararen Leitungsvermögen $1150 + 491 = 1641$, eine Zahl, die um ca. 3 % kleiner ist als der für $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CdJ}_4$ gefundene Werth 1694.

Die Abweichungen zwischen dem moleculararen Leitungsvermögen des Doppelsalzes und der Summe der λ für KJ und $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ dürften sich hinreichend erklären aus der Unsicherheit, die der Berechnung der λ anhaftet, wie sie sich aus meinen Beobachtungen ergeben. Sehen wir von diesen Abweichungen ab, so würde in sehr verdünnten Lösungen von $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CdJ}_4$ die Stromleitung gerade so erfolgen, wie wenn der Strom sich im Verhältniss der Leitungsvermögen zwischen

1) l. c. p. 38.

2) Dass das so berechnete $\lambda \cdot 10^8$ grösser ist als der von F. Kohlrausch gefundene Werth, ist vielleicht auf die von ihm l. c. p. 174—175 entwickelten Gründe zurückzuführen.

den einfachen Salzen KJ und $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ theilte. In Bezug auf den Durchgang des electricischen Stromes würden wir somit das Doppelsalz in sehr verdünnter Lösung als in die einfachen Salze dissociirt anzusehen haben. Es ist das ein Resultat, zu welchem bereits Hittorf auf Grund seiner Ueberführungsversuche gelangte¹⁾, und welches somit durch meine Versuche eine neue Bestätigung erhalten hat.

Die Aenderung, welche das Leitungsvermögen k_{1s} der Cadmiumsalze in verdünnten Lösungen durch Aenderung der Concentration erfährt, ist übersichtlich aus Fig. 8 zu ersehen, die in grösserem Maassstabe als Fig. 1 gezeichnet ist. Die mit KJ + $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ bezeichnete Curve stellt die Summe der Leitungsvermögen von KJ und $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ dar. Wie man sieht, fällt diese Curve mit derjenigen von $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CdJ}_4$ nur bei äusserster Verdünnung zusammen. Bei wachsender Concentration entfernt sich letztere von ersterer, schneidet die KJ-Curve und verläuft dann in der bereits unter 4 beschriebenen Weise weiter.

Bemerkenswerth erscheint noch, dass das molekulare Leitungsvermögen des Doppelsalzes nicht nur bei der Temperatur 18°, sondern überhaupt für das Temperaturintervall 18° bis 26° genähert als Summe der Leitungsvermögen der einfachen Salze erscheint. Extrapoliren wir linear aus den Temperaturcoefficienten der beiden verdünntesten Lösungen $\Delta k/k_{1s}$ für $m = 0$, so erhalten wir:

$$\frac{\Delta k}{k_{1s}} = \begin{array}{lll} 0,0236 & 0,0217 & 0,0292 \\ \text{für} & \text{K}_2\text{CdJ}_4 & \text{KJ} & \text{CdJ}_2 \end{array}$$

Hieraus ergeben sich bei 26° für $\lambda \cdot 10^8$ folgende Werthe:

KJ	$\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CdJ}_4$	KJ + $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$	
1283	480	1662	1763	nach Col. 2
1350	605	2014	1955	nach Col. 13.

Die unter KJ + $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ stehende Summe der $\lambda \cdot 10^8$ für die einfachen Salze weicht von den entsprechenden Zahlen unter $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CdJ}_4$ um nahe denselben Betrag ab wie bei 18°.

Es soll zunächst versucht werden, aus den Werthen des molekularen Leitungsvermögens und der Ueberführungszahlen

1) Hittorf, Pogg. Ann. 106, p. 525—530. 1859.

für CdCl_2 und CdJ_2 die Beweglichkeiten der Ionen beider Salze zu berechnen. Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der von Hittorf gefundenen Ueberführungszahlen n des Anions¹⁾ mit den entsprechenden Molekülezahlen der von ihm untersuchten Lösungen. Letztere habe ich aus Hittorf's Angabe des Procentgehaltes berechnet, indem ich das denselben entsprechende specifische Gewicht bei 18° graphisch interpolierte.

$\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$			$\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$		
Wassergehalt auf 1 Theil Salz nach H.	m	n	Wassergehalt auf 1 Theil Salz nach H.	m	n
191,82	0,0571	0,708	166,74	0,0328	0,613
98,708	0,111	0,725	69,60	0,0785	0,642
5,7611	1,853	0,744	18,12	0,300	0,931
3,3553	3,111	0,772	4,277	1,229	1,14
2,7588	3,744	0,779	3,04	1,699	1,192
1,9832	5,092	0,873	1,8313	2,722	1,258
1,2848	7,461	1,014			
1,2724	7,520	1,015			

Wie man sieht, ändern sich die n bei CdJ_2 beträchtlich auch für verdünnte Lösungen. Die Wahl der in Rechnung zu ziehenden Ueberführungszahl ist demnach hier höchst unsicher, und das von F. Kohlrausch befolgte Verfahren, die Ueberführungszahl für sehr verdünnte Lösungen zu bestimmen²⁾, würde bei CdJ_2 sehr willkürlich erscheinen. In Ermangelung eines sicheren Anhaltspunktes für die Wahl der richtigen Ueberführungszahl wollen wir die Werthe von n in die Rechnung einführen, die den beiden Lösungen niedrigster Concentration entsprechen. Wir bezeichnen mit F. Kohlrausch die Beweglichkeit des Kations durch u , die des Anions durch v und haben demnach³⁾:

$$u = (1 - n) \lambda \quad v = n \cdot \lambda$$

Indem wir die in der zweiten Column der Tabelle IV enthaltenen λ benutzen, setzen wir für:

$$\begin{array}{lll} \frac{1}{2}\text{CdCl}_2 & \lambda \cdot 10^7 = 52,7 & n = 0,708 \\ \frac{1}{2}\text{CdJ}_2 & \lambda \cdot 10^7 = 38,9 & n = 0,613 \end{array}$$

- 1) l. c. p. 542—543; 546—547.
- 2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 163. 1879.
- 3) l. c. p. 167—172.

und erhalten hieraus für:

$$\begin{array}{lll} \frac{1}{2}\text{CdCl}_2 & u \cdot 10^7 = 15,4 & v \cdot 10^7 = 37,3 \\ \frac{1}{2}\text{CdJ}_2 & u \cdot 10^7 = 15,1 & v \cdot 10^7 = 28,8. \end{array}$$

Legen wir die λ der Columne 13 zu Grunde, so ergibt sich für:

$$\begin{array}{lll} \frac{1}{2}\text{CdCl}_2 & u \cdot 10^7 = 18,7 & v \cdot 10^7 = 45,5 \\ \frac{1}{2}\text{CdJ}_2 & u \cdot 10^7 = 19,0 & v \cdot 10^7 = 30,1. \end{array}$$

F. Kohlrausch findet nun für die mit 10^7 multiplizirte Beweglichkeit des Anions die Werthe 49 für Cl und 53 für J¹⁾, also Zahlen, die von den obigen sehr erheblich abweichen, die bezüglich ihrer Grösse in anderer Reihenfolge stehen als die von mir erhaltenen, und von denen sogar die für J grösser ist als das für $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ berechnete $\lambda \cdot 10^7$. Gegenüber diesen Abweichungen muss es sehr auffällig erscheinen, dass für $\frac{1}{2}\text{Cd}$ sich aus beiden Salzen fast genau die gleiche Beweglichkeit ergibt.

Dieses eigenthümliche Resultat veranlasste mich zur Untersuchung der übrigen Salze. Offenbar muss es wünschenswerth erscheinen, nach einer weiteren Bestätigung der so gefundenen Beweglichkeiten zu suchen. Dieses kann geschehen durch Untersuchung noch anderer Cd = Salze, für deren Anion die Beweglichkeit bereits bekannt ist. Ich habe hierzu Cd(NO₃)₂ und CdSO₄ gewählt. Das molekulare Leitungsvermögen dieser Salze und die bekannten Beweglichkeiten von NO₃ und $\frac{1}{2}\text{SO}_4$ würden gestatten, die Beweglichkeit von $\frac{1}{2}\text{Cd}$ zu berechnen.

Man kann andererseits nach einer Bestätigung der abnormen Werthe der v für Cl und J suchen. Dieses that ich auf Grund der Vermuthung, dass vielleicht jene abnormen Werthe auf irgend eine Weise im Zusammenhang ständen mit der einatomigen Constitution des Cd-Moleküls, und dass die Untersuchung der Haloidsalze anderer einatomiger Metalle auf dieselben Beweglichkeiten der Halogene führen könnte wie beim Cd. Soweit die Kenntniss der Molekulargewichte reicht, ist ausser dem Cd das Quecksilber das einzige Element, für welches das Atomgewicht gleich

1) l. c. p. 172 und 183.

dem Molekulargewichte ist. Da die Ueberführungszahlen für HgCl_2 nicht bekannt sind¹⁾, so musste ein Umweg eingeschlagen werden. Der nächst liegende Gedanke wäre wohl, die Leitungsvermögen von HgCl_2 und HgJ_2 zu bestimmen und zu untersuchen, ob die aus CdCl_2 und CdJ_2 abgeleiteten Beweglichkeiten von Cl und J bei beiden Hg-Salzen auf dieselbe Beweglichkeit des Hg führen. Da indessen auf die Untersuchung von HgJ_2 wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser verzichtet werden muss, so wurde neben HgCl_2 noch HgBr_2 untersucht und außerdem CdBr_2 . Aus der Beweglichkeit des $\frac{1}{2}\text{Cd}$, wie sie sich aus CdCl_2 und CdJ_2 ergibt, findet sich dann die für Br. Diese neben der abnormen von Cl müsste mit Hülfe der λ von HgCl_2 und HgBr_2 gleiche Werthe der Beweglichkeit für $\frac{1}{2}\text{Hg}$ liefern.

Obwohl der soeben dargelegte Gedankengang, der mich zur Untersuchung der Salze $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 , CdBr_2 , HgCl_2 und HgBr_2 führte, im wesentlichen sich als irrig erwiesen hat, so glaube ich doch, dass die vorliegende Untersuchung geeignet erscheint, eine Erweiterung unserer Kenntniss vom Durchgange des Stromes durch Electrolyte anzubahnen, falls es gelingt, die Ursachen aufzufinden, durch welche die eigen-thümlichen Werthe des molecularen Leitungsvermögens bei den Cd-Salzen hervorgerufen sind.

Legt man dem $\frac{1}{2}\text{Cd}$ diejenige Beweglichkeit bei, wie sie p. 203—204 mittelst der Hittorf'schen Ueberführungszahlen berechnet wurde, so kommt man zu Resultaten, die mit dem Gesetze von der unabhängigen Wanderung der Ionen nicht in Einklang zu bringen sind.

Setzen wir zunächst $\mu \cdot 10^7 = 15,2$ für $\frac{1}{2}\text{Cd}$, indem wir das Mittel aus den beiden p. 204 gefundenen $\mu \cdot 10^7$ nehmen, und benutzen wir die λ der zweiten Column in Tabelle IV, so erhalten wir aus:

$$\begin{array}{ll} \lambda \cdot 10^7 = 48,9 & \text{für } \frac{1}{2}\text{CdBr}_2 \\ \lambda \cdot 10^7 = 78,6 & \text{für } \frac{1}{2}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \\ \lambda \cdot 10^7 = 42,6 & \text{für } \frac{1}{2}\text{CdSO}_4 \end{array}$$

1) Wegen des grossen Widerstandes der HgCl_2 -Lösungen ist die Bestimmung der Ueberführungszahlen jedenfalls mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden. S. Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 569—570. 1859.

als Beweglichkeit des Anions:

$$\begin{array}{ll} v \cdot 10^7 = 33,7 & \text{für } \frac{1}{2}\text{Br}_2 \\ v \cdot 10^7 = 63,4 & \text{, } \frac{1}{2}(\text{NO}_3)_2 \\ v \cdot 10^7 = 27,4 & \text{, } \frac{1}{2}\text{SO}_4. \end{array}$$

Dagegen findet F. Kohlrausch ganz andere Zahlen¹⁾, nämlich:

$$\begin{array}{ll} v \cdot 10^7 = 53 & \text{für Br} \\ v \cdot 10^7 = 46 & \text{, } \text{NO}_3 \\ v \cdot 10^7 = 40 \text{ und } = 22 & \text{, } \frac{1}{2}\text{SO}_4 \end{array}$$

den letzten Werth 22 aus den Sulphaten von Magnesium, Zink und Kupfer.

Durch Benutzung der Zahlen in Column 13 der Tabelle IV und der Beweglichkeit $u \cdot 10^7 = 18,9$ für $\frac{1}{2}\text{Cd}$ lässt sich ebenfalls keine Uebereinstimmung erzielen.

Auch die molekularen Leitungsvermögen der Hg-Salze liefern keine Bestätigung der vorhin gefundenen Beweglichkeiten von Cl und Br. Letztere sind sogar sehr bedeutend grösser als die λ für $\frac{1}{2}\text{HgCl}_2$ und $\frac{1}{2}\text{HgBr}_2$. Dagegen erscheint, was gewiss Beachtung verdient, auch hier die Beweglichkeit des Cl grösser als die des Br, wie es dem bereits unter vier dargelegten Gange des Leitungsvermögens mit der Concentration entspricht. Für $\frac{1}{2}\text{HgCl}_2$ liefert die Rechnung $\lambda \cdot 10^7 = 2,7$, für $\frac{1}{2}\text{HgBr}_2$ $\lambda \cdot 10^7 = 1,4$, wenn derselben die Zahlen der beiden Lösungen niedrigster Concentration zu Grunde gelegt werden.

Verwenden wir endlich die aus den Molekülezahlen $m = 0,5$ und $= 1$ berechneten λ von $\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$ und $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ zur Bestimmung der Beweglichkeiten von $\frac{1}{2}\text{Cd}$, Cl und J, so erhalten wir:

$$\begin{array}{ll} u \cdot 10^7 = 10,7 & v \cdot 10^7 = 25,8 \text{ aus dem Chloride,} \\ u \cdot 10^7 = 7,7 & v \cdot 10^7 = 12,1 \text{ aus dem Jodide,} \end{array}$$

also Zahlen, die wiederum absolut nicht zu dem Gesetze von der unabhängigen Wanderung der Ionen passen.

Wie mir scheint, ist die auf den ersten Blick auffällige Uebereinstimmung der Werthe $u \cdot 10^7$ für $\frac{1}{2}\text{Cd}$, welche die früher angestellte Rechnung ergab, lediglich ein Zufall und

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 183. 1879.

zum Theil hervorgerufen durch die bei CdJ_2 einigermassen willkürliche Wahl der zur Rechnung verwendeten Ueberführungszahl (s. p. 203).

Im Folgenden will ich versuchen, die Ursachen darzulegen, durch welche vielleicht die eigenthümlichen Werthe der λ hervorgerufen sind. Ich bemerke ausdrücklich, dass die Hypothese, die ich dabei zu Grunde lege, noch sehr der weiteren Bestätigung bedarf, und ich dieselbe daher mit allem Vorbehalt mittheile.

Betrachtet man mittelst einer sorgfältigen graphischen Darstellung der Abhängigkeit von Leitungsvermögen und Molecülzahl näher den Verlauf der beiden Curven für $\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$ und $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$, so lassen beide abgesehen von äusserster Verdünnung eine auffällige Beziehung zueinander erkennen. Diese zeigt sich darin, dass für denselben Werth des Leitungsvermögens die diesem entsprechende Molecülzahl für $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ nahe zweimal so gross ist wie die für $\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$. Genannte Beziehung ist vorhanden etwa bis zu dem Werthe $k_{18} \cdot 10^8 = 175$ oder innerhalb einer Concentrationsänderung von ca. 6% bei CdCl_2 , von ca. 20,5% bei CdJ_2 . Man kann demnach sagen: Es besitzen Lösungen von CdCl_2 und CdJ_2 bei gleicher Molecülzahl nahe gleiches Leitungsvermögen, wenn für CdCl_2 das electrochemische Moleculargewicht $A = \frac{1}{2}\text{CdCl}_2$, für CdJ_2 dagegen $A = \frac{1}{2}(\text{CdJ}_3 + \text{CdJ}_2) = \frac{1}{2}\text{Cd}_2\text{J}_4$ gesetzt wird. Wie weit diese Uebereinstimmung geht, ist aus folgender Tabelle ersichtlich. In der zweiten und dritten Column sind die Molecülzahlen für beide Salze angegeben, wie sie dem Leitungsvermögen der ersten Column entsprechen. Die letzte Column enthält das Verhältniss beider Molecülzahlen.

$k_{18} \cdot 10^8$	$\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$ m	$\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ m	Verhältniss	$k_{18} \cdot 10^8$	$\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$ m	$\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ m	Verhältniss
25	0,041	0,083	2,0	125	0,406	0,850	2,1
50	0,109	0,240	2,2	150	0,543	1,081	2,0
75	0,192	0,420	2,2	175	0,719	1,350	1,9
100	0,290	0,626	2,2				

Nach F. Kohlrausch kommen den Anionen Cl und J die wenig verschiedenen Beweglichkeiten 49 und 53 zu, und Lösungen des Chlorids und Jodids eines bestimmten Metalls

besitzen in nicht allzu concentrirten Lösungen bei gleichem Leitungsvermögen auch angenähert gleiche Molecülzahl.¹⁾ Die nahe Uebereinstimmung, welche die Curven für CdCl_2 und CdJ_2 zeigen, wenn man für ersteres $A = \frac{1}{2}\text{CdCl}$, für letzteres $A = \frac{1}{2}\text{Cd}_2\text{J}_4$ setzt, muss den Gedanken nahe legen, dass in CdJ_2 -Lösungen nur die Hälfte der Molecüle $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ den Strom leitet, vorausgesetzt, dass in CdCl_2 -Lösungen alle Molecüle $\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$ Träger der Electricität sind. Diese Anschauungsweise möchte ich noch näher präcisiren durch die bereits von Hittorf gemachte Annahme, dass die Molecüle $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ in der Lösung zu Molecülgruppen vereinigt sind. Nach meiner Auffassung, welche, wie mir scheint, von derjenigen Hittorf's im folgenden abweicht, bildet bei der Electrolyse nur je ein Molecül $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ einer Gruppe mit den Ionen $\frac{1}{2}\text{Cd}$ und $\frac{1}{2}\text{J}_2$ den Träger der Electricität, während der Rest der Gruppe am Stromdurchgang nicht direct betheiligt ist. Dagegen kann durch Reibung oder sonstige Kräfte dieser Rest von einem der Ionen mitgenommen und mit gleicher oder geringerer Geschwindigkeit fortgeführt werden. Auf diese Weise lässt sich die von Hittorf beobachtete Vermehrung des Cd an der Anode bei der Electrolysisierung von CdJ_2 erklären. Die Vermehrung des Cd an der Anode bei Lösungen von CdCl_2 findet in gleicher Weise ihre Erklärung. Die Gründe für die Annahme von Molecülgruppen auch bei diesem Salze, soweit dieselben auf den Beobachtungen der Leitungsvermögen beruhen, werden weiter unten hervortreten.

Mittelst der vorhin entwickelten Anschauungsweise möchte ich eine Erklärung der eigenthümlichen Werthe der früher für die Cd-Salze gefundenen λ versuchen. Ich gehe dabei aus von den Werthen des molecularen Leitungsvermögens, welche wie in den Rechnungen von F. Kohlrausch aus den Molecülzahlen 0,5 und 1 abgeleitet sind. Wenn ich die aus $p = 0,05$ und $p = 0,10$ berechneten λ nicht mit benutze, während dieses in den Rechnungen von F. Kohlrausch geschieht, so verkenne ich durchaus nicht, dass darin eine gewisse Willkür liegt.

1) l. c. Tab. VII. p. 148.

Zufolge Tabelle IV, Columne 4 ist:

	für $\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{CdBr}_2$	$\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$	$\frac{1}{2}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
$\lambda \cdot 10^7 =$	36,5	30,2	19,8	68,6
2	2,5	4	1	

Multipliciren wir die $\lambda \cdot 10^7$ mit den darunter stehenden Zahlen 2, 2,5, 4 und 1, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} 2 \cdot \lambda \cdot 10^7 &= 73,0 \text{ für } \frac{1}{2}\text{CdCl}_2 \\ 2,5 \cdot \lambda \cdot 10^7 &= 75,5 \quad \frac{1}{2}\text{CdBr}_2 \\ 4 \cdot \lambda \cdot 10^7 &= 79,2 \quad \frac{1}{2}\text{CdJ}_2 \\ 1 \cdot \lambda \cdot 10^7 &= 68,6 \quad \frac{1}{2}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2. \end{aligned}$$

Betrachten wir einmal diese Multipla der λ als die wirklichen molekularen Leitungsvermögen und berechnen aus ihnen die Beweglichkeit des $\frac{1}{2}\text{Cd}$, indem wir für Cl, Br, J und NO_3 nach F. Kohlrausch $v \cdot 10^7 = 49, = 53, = 53$ und $= 46$ setzen, so erhalten wir aus:

$$\begin{array}{ll} \frac{1}{2}\text{CdCl}_2 \text{ für } \frac{1}{2}\text{Cd} \ u \cdot 10^7 & = 24,0 \\ \frac{1}{2}\text{CdBr}_2 & 22,5 \\ \frac{1}{2}\text{CdJ}_2 & 26,2 \\ \frac{1}{2}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 & 22,6, \end{array}$$

also Zahlen, die nicht erheblich differiren. Die Uebereinstimmung wird noch besser, wenn wir das Mittel gleich 23,8 aus den $u \cdot 10^7$ für $\frac{1}{2}\text{Cd}$ nehmen und aus demselben und aus den Beweglichkeiten von F. Kohlrausch das oben bestimmte Multiplum des molekularen Leitungsvermögens berechnen. Es ergibt sich dann:

	Berechnet aus		
	den Beweglichkeiten	den $k_{15} \cdot 10^6$ entsprechend $m=0,5$ und $m=1$	
$2\lambda \cdot 10^7 =$	72,8	73,0	$\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$
$2,5\lambda \cdot 10^7 =$	76,8	75,5	$\frac{1}{2}\text{CdBr}_2$
$4\lambda \cdot 10^7 =$	76,8	79,2	$\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$
$\lambda \cdot 10^7 =$	69,8	68,6	$\frac{1}{2}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Die Uebereinstimmung ist eine auffallende, wenn man bedenkt, dass gerade bei den Cd-Salzen die Berechnung der λ mit Unsicherheiten verbunden ist.

Auch CdSO_4 schliesst sich dem Gesetze von der unabhängigen Wanderung der Ionen an, wenn wir statt des mole-

cularen Leitungsvermögens $\lambda \cdot 10^7 = 31,8$ den doppelten Werth 63,6 einführen und mit F. Kohlrausch die mit 10^7 multiplierte Beweglichkeit von $\frac{1}{2}SO_4$ gleich 40 setzen; denn letztere zu 23,8 addirt, gibt als Summe 63,8. Setzen wir $v \cdot 10^7 = 22$ für $\frac{1}{2}SO_4$, eine Zahl, die F. Kohlrausch aus den Beobachtungen an den Sulphaten von Magnesium, Zink und Kupfer ableitet¹⁾, so liefert die Differenz $31,8 - 22 = 9,8$ einen Werth für $u \cdot 10^7$, der hinsichtlich seiner Grösse den entsprechenden Zahlen 14, 12 und 12 für Mg, Zn und Cu nahe steht.

Durch die vorhin ausgeführte Multiplication der $\lambda \cdot 10^7$ mit den Zahlen 2, 2,5 und 4 haben wir diejenigen molekularen Leitungsvermögen berechnet, welche sich ergeben, wenn bei $CdCl_2$, $CdBr_2$ und CdJ_2 nur $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ und $\frac{1}{4}$ aller Moleküle $\frac{1}{2}CdCl_2$, $\frac{1}{2}CdBr_2$ und $\frac{1}{2}CdJ_2$ den Strom leiten würde, falls bei $Cd(NO_3)_2$ alle Moleküle $\frac{1}{2}Cd(NO_3)_2$ den Stromdurchgang vermitteln. Das ist in Wirklichkeit bei sehr verdünnten Lösungen wohl nicht der Fall; bei zunehmender Verdünnung dürfte vielmehr ein Zerfall der Moleküllgruppen eintreten. Ein solcher wird bereits von Hittorf auf Grund seiner Ueberführungsversuche angenommen. Derselbe sagt bei Besprechung der für CdJ_2 erhaltenen Resultate²⁾: „Mit der Zunahme des Wassers zerfallen die Doppelatome in immer wachsender Zahl in die einfachen, der Strom wird daher immer mehr von den einfachen geleitet, welche bei starken Verdünnungen allein vorhanden sind.“ Dafür scheint mir auch das bedeutend verzögerte Wachsthum des Leitungsvermögens mit zunehmender Moleküllzahl bei sehr verdünnten Lösungen der untersuchten Salze zu sprechen, wie es aus Tab. III und den Werthen von λ' in Col. 3 der Tab. IV zu ersehen ist. Bliebe die Constitution der electrolytischen Moleküle ungeändert, so würde vielmehr bei verdünnten Lösungen angenäherte Proportionalität zwischen Leitungsvermögen und Moleküllzahl zu erwarten sein. Die obigen Vielfachen der λ möchte ich daher als ideale molekulare Lei-

1) L. c. p. 179—180.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 546. 1859.

tungsvermögen bezeichnen, d. h. als die Verhältnisse des Leitungsvermögens zur Zahl der wirklich leitenden Moleküle, wenn die Constitution der in Lösung vorhandenen Moleküle in äusserst verdünnter Lösung dieselbe bliebe, wie sie im Mittel zwischen den Concentrationen $m = 0,5$ und $m = 1$ vorhanden ist.

Die sehr kleinen Werthe des molecularen Leitungsvermögens von $\frac{1}{2} \text{HgCl}_2$ und $\frac{1}{2} \text{HgBr}_2$ sind vielleicht ebenfalls durch das Vorhandensein von Moleküllgruppen in der wässerigen Lösung zu erklären.

Die Beantwortung der Frage, ob die vorhin entwickelte Hypothese über die Stromleitung durch die Cd-Salze richtig ist, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Ich beabsichtige, dieselbe zunächst durch genauere Untersuchung des Leitungsvermögens sehr verdünnter Cd-Salz-Lösungen weiter zu verfolgen.

Zu Gunsten der Anschauung, dass während des Stromdurchganges nicht alle Salzmoleküle eine Wechselzersetzung erleiden¹⁾, möchte ich noch die von G. Wiedemann²⁾ Stephan³⁾ und mir⁴⁾ gefundenen Beziehungen zwischen der Fluidität, d. h. der reciproken Reibungsconstante, und dem galvanischen Leitungsvermögen anführen. Wenn selbst für concentrirte Lösungen auffällige Zahlenbeziehungen bestehen zwischen der Aenderung des Leitungsvermögens und der Fluidität, so scheint daraus hervorzugehen, dass die Hindernisse, die sich den electrolytischen Verschiebungen der Ionen entgegensezten, in sehr merklichem Grade durch die innere Reibung des Electrolyts, wenn auch nicht allein durch diese, hervorgerufen sind. Wenn es hier erlaubt ist, die Mechanik grösserer Massen auch auf solche von molecularen Dimensionen anzuwenden, so würden wir bei der Bewegung der

1) Auch F. Kohlrausch hält dieses für möglich; s. den zweiten Absatz Wied. Ann. 6. p. 167. 1879.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99. p. 228. § 10. 1856.

3) Stephan, Beiträge zu den Beziehungen zwischen Fluidität und galvanischem Leitungsvermögen. Inaug.-Diss. Breslau 1882.

4) Pogg. Ann. 157. p. 130, 237. 1876; 160. p. 238. 1877. Wied. Ann. 8. p. 529. 1879.

Ionen durch die Schaar der Moleküle von Lösungsmittel und unzersetzen Salz analoge Verhältnisse haben, wie bei der Bewegung eines Körpers in einer reibenden Flüssigkeit. Nach Stokes¹⁾ ist die Geschwindigkeit, welche durch eine gegebene Kraft einer Kugel ertheilt wird, die sich in einer reibenden sie benetzenden Flüssigkeit befindet, direct der Fluidität der Flüssigkeit proportional. Falls dieser Satz ohne weiteres für die Bewegung der Ionen gültig wäre, so würde das Leitungsvermögen, dividirt durch die Zahl der electrolytisch leitenden Moleküle, der Fluidität des aus Lösungsmittel und unzersetzen Salz bestehenden Mediums proportional sein oder angenähert der Fluidität des Electrolyten selbst, wenn die Zahl der electrolytisch leitenden Moleküle einen nicht zu grossen Bruchtheil aller in Lösung befindlichen Salzmoleküle bilden würde. Unter dieser Voraussetzung müssten ferner die Fluidität einer Salzlösung und deren Leitungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen genähert einander proportional sein. In dem Umstände, dass diesen Beziehungen die Beobachtungen in allerdings nur sehr roher Annäherung entsprechen, möchte ich eine weitere Stütze für eine nur partielle Electrolysisierung der in nicht zu verdünnten Lösungen vorhandenen Salzmoleküle beim Stromdurchgange erblicken.

Vielleicht steht die Gruppierung der Moleküle zu Molekülkcomplexen, in denen nur eines die Stromleitung vermittelt, in einem inneren Zusammenhange mit dem Hittorf'schen Satze: „Electrolyte sind Salze.“²⁾ Es würde das bedeuten, dass die chemische Zersetzung eines Electrolyten durch einen anderen unter Austausch der Ionen um so schwerer eintritt, und zugleich ein um so geringeres Leitungsvermögen vorhanden ist, je grösser die Zahl der zu einer Molekülgruppe vereinigten Moleküle ist. Hittorf hat seinen Satz u. a. in eingehender Weise an $HgCl_2$ und $HgBr_2$ erläutert und

1) Stokes, Cambridge Phil. Soc. Trans. 9. 1856. Kirchhoff, Mechanik. Sechsundzwanzigste Vorlesung.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 561—574. 1859. Wied. Ann. 4. p. 374. 1878.

bereits mitgetheilt, dass beide Salze einen nicht viel geringeren Widerstand, wie das reine Wasser besitzen.¹⁾ In der That haben meine Versuche in beiden Salzen Leiter sehr niederer Ordnung ergeben.

Aachen, im November 1882.

**II. Ueber die durch electrische Kräfte erzeugte Aenderung der Doppelbrechung des Quarzes;
von W. C. Röntgen.**

(Aus den Ber. d. Oberhess. Ges. für Natur- u. Heilkunde. 22.)

Es hat bekanntermassen Hr. W. Thomson die Erscheinungen der Pyroelectricität durch die Annahme zu erklären versucht, dass das Innere der pyroelectrischen Krystalle sich in einem Zustand dauernder electricischer Polarisation befindet; die Wirkung dieser Polarisation nach aussen wäre durch eine immer vorhandene electrische Ladung der Oberfläche neutralisirt, solange die Polarisation unverändert bleibt. Temperaturänderungen der Krystalle sollten nun dieselbe ändern, und es wäre die beobachtete Pyroelectricität eine Folge dieser Aenderung.

Diese Ansicht hat durch die vor einiger Zeit von den Hrn. J. und P. Curie²⁾ aufgefundenen, von Hrn. Hankel³⁾ bestätigten und als piëzoelectrische bezeichneten Erscheinungen, sowie durch die ebenfalls von J. und P. Curie⁴⁾ angestellten Versuche über die durch Electricität erzeugten Formveränderungen von pyroelectrischen Krystallen eine Stütze gewonnen; wenigstens lassen sich jene Erscheinungen durch die erwähnte Hypothese in ungezwungener Weise erklären.

1) Hittorf, Pogg. Ann. **106.** p. 344. 569—570. 1859.

2) J. u. P. Curie, Compt. rend. **91.** p. 294. 383. 1880; **92.** p. 186. 350. 1881; **93.** p. 204. 1881.

3) Hankel, Abh. der k. sächs. Ges. d. Wiss. **12.** p. 459. 1881.

4) J. u. P. Curie, Compt. rend. **93.** p. 1137. 1881.

Ich will an dieser Stelle nicht die Schwierigkeiten besprechen, welche sich meiner Meinung nach der Annahme jener Hypothese entgegenstellen, sondern nur mittheilen, in welcher Weise jene Anschauung mich dazu geführt hat, die unten beschriebenen Versuche anzustellen, deren Resultate an und für sich gewiss bemerkenswerth sind.

Die Ueberlegung, von der ich ausging, ist die folgende:

Wenn in einem pyroelectrischen Krystall in bestimmten Richtungen eine dauernde electrische Polarisation vorhanden wäre, und wenn es gestattet wäre, aus den kürzlich aufgefundenen Wirkungen der statischen Electricität auf die optischen Eigenschaften von einfach brechenden Medien zu folgern, dass nicht allein die durch äussere electrische Kräfte hervorgerufene Polarisation, sondern auch eine bereits vorhandene natürliche Polarisation einen Einfluss auf die Schwingungen des durchgehenden Lichtes ausübt, so müssten die optischen Eigenschaften eines pyroelectrischen Krystalles in verschiedener Weise geändert werden, jenachdem eine Schwächung oder eine Verstärkung der natürlichen Polarisation durch äussere electrische Kräfte erzeugt wird.

Nehmen wir als Beispiel einen Quarzkristall, so ergeben zunächst die piëzoelectrischen Versuche mit demselben ein Resultat, das sich wenigstens für normal und einfach ausgebildete Krystalle in folgender Weise angeben lässt. Einen senkrecht zur Hauptaxe gelegten ebenen Schnitt kann man durch drei sich unter 60° in einem beliebigen Punkt schneidende gerade Linien in sechs Felder theilen, welche die nachstehenden Eigenschaften haben. Ein Druck, der in irgend einer durch jenen Punkt gehenden oder dieser parallelen Richtung auf den Krystall ausgeübt wird, hat zur Folge, dass der Krystall an den zwei Druckstellen electrisch wird, und zwar an der einen Stelle positiv, an der anderen negativ. Geht man von einer Druckrichtung zu einer anderen, in zwei benachbarten Feldern liegenden Richtung über, so wechselt das Zeichen der Electricitäten an den Druckstellen im Augenblick, wo die Druckrichtung die Grenze der benachbarten Felder überschreitet.

Daraus folgt, dass ein in der Richtung einer der drei

erwähnten geraden Linien ausgeübter Druck keine Piëzo-electricität erzeugen kann; ich möchte deshalb diese drei Richtungen die Axen fehlender Piëzoelectricität nennen. In den drei Richtungen, welche die Winkel zwischen diesen Axen halbiren, müsste das Maximum von Piëzoelectricität erzeugt werden, diese Richtungen seien deshalb als Axen maximaler Piëzoelectricität bezeichnet. Dieselben fallen mehr oder weniger mit den sogenannten Nebenaxen, den Verbindungslien von zwei gegenüberliegenden Säulenkanten des Quarzes zusammen; ob sie immer genau damit coincidiren, kann ich noch nicht sagen, da ich darüber noch zu wenig Versuche angestellt habe; bei einigen Krystallen scheint dies wirklich der Fall zu sein. Wäre dem nun so, so würden die Axen fehlender Piëzoelectricität mit den Zwischenaxen des Quarzes dieselbe Richtung haben.

Ich denke mir nun, dass die drei Axen maximaler Piëzoelectricität die drei Richtungen der natürlichen Polarisation angeben; legt man den Enden einer jeden Axe das positive oder negative Zeichen bei, entsprechend der natürlichen Vertheilung der Electricität im Innern, so müssen diese Enden, wenn man sie der Reihe nach verfolgt, abwechselnd positiv und negativ sein. Diese Zeichen sind zugleich die Zeichen der durch Druck entstehenden Electricität und gelten, wie oben bemerkt, für das ganze Feld, in welchem je eine Axe liegt.

Wird nun ein Quarzstück so der inducirenden Wirkung statischer Electricität ausgesetzt, dass an einer Stelle die Kraftlinien senkrecht zur Hauptaxe und zugleich nicht in der Richtung einer Axe fehlender Piëzoelectricität verlaufen, so würde an dieser Stelle durch diese Kräfte die natürliche Polarisation und damit nach der eingangs mitgetheilten Hypothese die natürliche Doppelbrechung von Strahlen, die senkrecht zur Hauptaxe und zu den Kraftlinien gehen, zu oder abnehmen müssen. Das Eintreten des einen oder des anderen Falles wäre ganz und gar davon abhängig, in welchem der drei Paare von gegenüberliegenden Feldern die Richtung der Kraftlinien liegen, und in welchem Sinn sie dieselben durchlaufen. Keine Aenderung der natürlichen

Doppelbrechung würde unter den angenommenen Verhältnissen zu beobachten sein, wenn die Kraftlinien in der Richtung einer der drei Axen fehlender Piëzoelectricität verlaufen.

Diese Folgerungen, dass die Doppelbrechung des Quarzes durch Einwirkung statischer Electricität nach Belieben vermehrt oder vermindert werden kann, und dass die Doppelbrechung unter bestimmten Umständen durch eine solche Einwirkung nicht merklich verändert wird, habe ich durch Versuche bestätigt gefunden.

Zu den ersten Versuchen dienten zwei rechtwinklige Parallelepipede aus reinem brasilianischem Quarz, deren optische Untersuchung keine Verwachsungen erkennen liess. Diese von Hrn. Steeg und Reuter bezogenen Stücke sind 2,0 cm lang, 1,2 cm dick und breit und genau gleich gearbeitet. Die Längsrichtung beider Stücke sollte nach meiner Angabe mit einer Nebenaxe zusammenfallen, indessen wurde durch ein Missverständniss seitens des Verfertigers auf diese Angabe wenig Gewicht gelegt. Nachträglich eingezogene Erkundigungen, sowie eine von mir mittelst der Leydolt'schen Aetzfiguren¹⁾ vorgenommene Untersuchung haben ergeben, dass jene Richtung bei beiden Stücken jedenfalls nur wenig von der Richtung der Nebenachsen abweicht; übrigens sei bemerkt, dass es für die vorliegende Untersuchung genügt, wenn die Längsrichtung nicht mit einer Axe fehlender Piëzoelectricität coincidirt; die piëzoelectrische Untersuchung hat gezeigt, dass dies nicht der Fall ist. — Zwei Seitenflächen stehen genau senkrecht zur Hauptaxe, und die zwei anderen Seitenflächen sind somit genau der Hauptaxe und ungefähr der Nebenaxe parallel.

Beide Stücke sind in der Längsrichtung in einer Weite von 0,2 cm angebohrt, und zwar jedes von der Mitte der zwei Endflächen aus; die coaxialen Bohrlöcher erreichen sich in der Mitte des Krystals nicht, sie lassen vielmehr eine ungefähr 0,2 cm dicke Schicht zwischen sich stehen, welche diejenige Stelle bildet, welche auf ihr electroptisches Verhalten untersucht werden soll.

1) Leydolt, Wien. Ber. 15. p. 59. 1855.

Beide Krystalle wurden untersucht; bei jedem Versuch aber befand sich nur der eine im electrischen Feld, der andere diente dazu, die natürliche Doppelbrechung des ersten zu compensiren; zu diesem Zweck waren die Stücke mit einer Spur von Hausenblase so zusammengekittet, dass ihre Hauptaxen senkrecht zueinander standen. Das unter 45° gegen die Hauptaxen polarisirte Licht ging senkrecht zur Ebene, welche die Hauptaxe und die Nebenaxe eines Krystalles enthält, somit senkrecht zu zwei Seitenflächen durch den Krystall. Zwischen gekreuzten Nicols war die Mitte des Gesichtsfeldes, die Stelle zwischen den Bohrlöchern, bei Anwendung von Natriumlicht, dessen Intensität für die vorliegende Untersuchung vollständig genügte, ziemlich gleichmässig dunkel, abgesehen von geringen Unregelmässigkeiten, die wahrscheinlich von dem beim Bohren ausgeübten Druck herrührten.

In die zwei Bohrlöcher des zu untersuchenden Krystalles wurden gut abgerundete 0,15 cm dicke Messingdrähte gesteckt, von denen je einer mit einer Electrode einer Holtz'schen Maschine so verbunden war, dass ein rasches Commutiren ermöglicht war. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Electroden konnte bei constanter Rotationsgeschwindigkeit der Maschine mit Hülfe einer Nebenschliessung, welche einen variablen Luftwiderstand enthielt, beliebig viel und continuirlich geändert werden. Dieses bei vielen Versuchen schon seit längerer Zeit von mir angewandte Verfahren besteht darin, dass die eine Electrode der Maschine mit einer isolirten scharfen Spitze, die andere mit einer isolirten Metallplatte in Verbindung steht; Spitze und Platte stehen sich gegenüber und können gegeneinander verschoben werden; je weiter sie voneinander entfernt sind, desto grösser ist der Luftwiderstand für die dunkle Entladung, desto grösser ist folglich die Potentialdifferenz zwischen den Electroden.

Um das bei grösseren Potentialdifferenzen vorkommende lästige Ueberspringen von Funken zwischen den in die Krystalle eingesteckten Messingdrähten zu verhüten, brachte ich die Krystalle in eine kleine mit Schwefelkohlenstoff, bei den

späteren Versuchen mit Benzol gefüllte Flasche; das polarisierte Licht trat unter senkrechter Incidenz durch die eine durchbohrte und mit einer Birmingham-Glasplatte bedeckte Seitenfläche ein und verliess die Flasche durch die gegenüberliegende, gleich bearbeitete Fläche.

Zur Controle habe ich die Quarzstücke auch in Luft untersucht und dabei im wesentlichen dasselbe Verhalten gefunden, wie wenn dieselben sich in Schwefelkohlenstoff oder Benzol befanden.

Die Richtung der Nebenaxe, der Längsaxe des auf electrooptischen Effect geprüften Krystalles wurde vertical gestellt, die Richtung der Kraftlinien in der Mitte des Krystals war folglich ebenfalls vertical, und die Hauptschnitte der Nicols machten somit Winkel von 45° mit diesen Kraftlinien (die früher als Stellung I der Nicols bezeichnete Anordnung.¹⁾) Die Quarzstücke sollen zur Unterscheidung von einander mit Krystall I und Krystall II bezeichnet werden; eine Endfläche eines jeden derselben ist mit einer eingeritzten Marke versehen, welche im Folgenden das bezeichnete Ende genannt wird.

Die Wirkung, welche die Electricität auf das durch den Quarz gehende Licht ausübte, wurde verglichen mit der Wirkung, welche eine Compression eines zwischen Analysator und Krystall eingeschalteten Glasstückes in verticaler oder horizontaler Richtung zur Folge hatte. Wenn es unten z. B. heisst:

unten +, oben -: dieselbe Wirkung wie verticale Compr.,
so ist das so zu verstehen, dass eine Ladung der Enden der Nebenaxe unten mit positiver, oben mit negativer Electricität dieselbe optische Veränderung der Mitte des Gesichtsfeldes erzeugte, wie eine Compression der Glasplatte in verticaler Richtung.

Versuch 1. Krystall I; bezeichnetes Ende unten.

unten +, oben -: dieselbe Wirkung wie *verticale Compr.*
unten -, oben +: " " " *horizontale* "

1) Röntgen, Ber. d. Ob. Ges. 19. p. 1. 1880. — Wied. Ann. 10. p. 77. 1880.

Versuch 2. Krystall I; bezeichnetes Ende oben.

unten +, oben -: dieselbe Wirkung wie *horizontale Compr.*
unten -, oben +: " " " *verticale* "

Versuch 3. Krystall I; bezeichnetes Ende oben.

a. Durch *verticale Compression* der Glasplatte konnte die Mitte des Gesichtsfeldes etwas dunkler gemacht werden, darauf wirkte, während die Glasplatte comprimirt blieb, unten +, oben - eine Zunahme der Helligkeit. Durch stärkere Compression in verticaler Richtung konnte diese Wirkung compensirt werden.

b. Durch *verticale Compression* der Glasplatte wurde wiederum die Mitte des Gesichtsfeldes dunkler gemacht; unten -, oben + erhelle auch jetzt das Gesichtsfeld, diese Erhellung konnte jedoch durch eine stärkere Compression in verticaler Richtung nicht aufgehoben werden, dieselbe wurde vielmehr dadurch verstärkt.

**Versuch 4. Nachdem die Krystalle umgekittet waren.
Krystall II, bezeichnetes Ende oben.**

unten +, oben -: dieselbe Wirkung wie *horizontale Compr.*
unten -, oben +: " " " *verticale* "

**Versuch 5. Bei den obigen Versuchen befanden sich
die Quarze in Schwefelkohlenstoff, bei den folgenden in Luft.
Krystall I, bezeichnetes Ende oben.**

unten +, oben -: dieselbe Wirkung wie *horizontale Compr.*
unten -, oben +: " " " *verticale* "

Versuch 6. Krystall II, bezeichnetes Ende oben.

unten +, oben -: dieselbe Wirkung wie *horizontale Compr.*
unten -, oben +: " " " *verticale* "

Die Versuche wurden zu sehr verschiedenen Zeiten und unter geänderten Umständen wiederholt; so befand sich bei späteren Versuchen öfters nur der eine Krystall in der mit Benzol gefüllten Flasche, der andere als Compensator dienende war in Luft aufgestellt; als Compensator wählte ich auch einmal Glimmerplättchen oder andere Quarzstücke; immer erhielt ich aber die Resultate, die oben mitgetheilt sind, nie ergab sich etwas anderes.

Es ist nun bekannt, dass eine comprimirte Glasplatte sich optisch verhält, wie ein negativer Krystall, dessen Hauptaxe mit der Compressionsrichtung zusammenfällt; da nun Quarz ein positiver Krystall ist, so kann man die obigen Resultate in dem Satz zusammenfassen, dass die Doppelbrechung der untersuchten Quarzstücke zunimmt, wenn das bezeichnete Ende der Nebenaxe positiv, das nicht bezeichnete Ende negativ electricisch gemacht wird; dass dieselbe dagegen abnimmt, wenn das bezeichnete Ende jener Axe negativ, das nicht bezeichnete Ende positiv electricisch wird.

Es wurde nun untersucht, wie diese Enden sich in piëzo-electrischer Beziehung verhalten. Die Untersuchung geschah, indem die an den Endflächen mit Stanniolstreifen versehenen Krystalle zwischen Hartgummiplättchen mittelst einer Schraubenpresse in der Längsrichtung zusammen gedrückt wurden; der eine Stanniolstreifen war in Verbindung mit einem empfindlichen Fechner'schen Goldblattelektroskop, welches die Spannung auf dem isolirten Pol eines Daniell'schen Elementes durch einen kräftigen Ausschlag zu erkennen gibt; der andere war zur Erde abgeleitet.

Die wiederholt angestellten Versuche ergaben nun übereinstimmend, dass das bezeichnete Ende der Nebenaxen bei der Quarze bei Zunahme des Druckes negativ electricisch und bei Abnahme des Druckes positiv electricisch wurde; das nicht bezeichnete Ende zeigte positive, resp. negative Electricität.

Man kann somit das Resultat der electrooptischen Untersuchung auch so aussprechen: Die Doppelbrechung des Quarzes nimmt zu, wenn demjenigen Ende einer Nebenaxe positive Electricität zugeführt wird, welches durch Zunahme eines in der Richtung dieser Nebenaxe wirkenden Druckes negativ electricisch wird und zugleich dem anderen Ende negative Electricität zugeführt wird. Die Doppelbrechung nimmt dagegen ab, wenn die Vertheilung der mitgetheilten Electricitäten die entgegengesetzte ist.

Hält man an der Ansicht fest, dass ein piëzoelectricischer Krystall sich in einem Zustand electricischer Polarisation befindet, dessen Richtung speciell beim Quarz mit der Rich-

tung der Nebenachsen zusammenzufallen scheint, und dass die beobachtete Piëzoelectricität eine Folge der durch Druck geänderten Polarisation ist, so ergibt eine einfache Ueberlegung, dass das durch Druckzunahme negativ werdende Ende dasjenige ist, welchem die negative Seite der electricisch polarisierten Theilchen zugewendet ist. Oben fanden wir nun, dass die Doppelbrechung zunimmt, wenn diesem Ende positive Electricität und dem anderen negative Electricität zugeführt wird; durch diese Zufuhr muss die Polarisation verstärkt werden, und wir erhalten somit das Resultat, dass die Doppelbrechung des Quarzes zunimmt oder abnimmt, jenachdem die natürliche Polarisation durch äussere electrische Kräfte verstärkt oder geschwächt wird.

Nachdem somit die erste in der Einleitung erwähnte Folgerung durch Versuche eine Bestätigung gefunden hatte, ging ich daran, auch die zweite einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Die mitgetheilten Versuche hatten mir gezeigt, dass jedenfalls keine grosse Differenz, was die Stärke anbetrifft, zwischen der durch gleiche electrische Kräfte erzeugten Zunahme und Abnahme der Doppelbrechung vorhanden war; daraus schloss ich, dass es in der That gelingen musste, im Quarz eine Richtung aufzufinden, welche die Eigenschaft hat, dass in dieser Richtung wirkende electrische Kräfte keine merkliche Änderung der Doppelbrechung hervorbringen. Nach dem, was oben über diese Richtung gesagt ist, müsste dieselbe in einer Axe fehlender Piëzoelectricität, folglich in oder jedenfalls in der Nähe einer Zwischenaxe des Krystalles zu suchen sein. Ich liess mir deshalb von Hrn. Steeg und Reuter eine quadratische Quarzplatte von 1,5 cm Seitenlänge und 0,25 cm Dicke, die genau parallel einer Säulenfläche, somit senkrecht zu einer Zwischenaxe geschnitten ist, herstellen. Die Hauptaxe liegt parallel einer Seite des Quadrates, eine Nebenaxe also parallel einer zur zuerst genannten senkrechten Seite. Die vier schmalen Seitenflächen sind polirt.

Zunächst wurde nun untersucht, ob die Zwischenaxe dieses Krystals wirklich eine Axe fehlender Piëzoelectricität ist. Es ergab sich, dass sogar starke Druckänderungen in

der Richtung der Zwischenaxe keine merklichen Mengen von Electricität auf den Druckstellen hervorbrachten, dass diese Richtung also eine Axe fehlender Piëzoelectricität ist. Nebenbei sei bemerkt, dass ein Druck parallel der Hauptaxe daselbe Resultat ergab, dass dagegen ein Druck parallel der Nebenaxe beträchtliche Mengen von Electricität entwickelte.

Darauf wurde die Platte in der Mitte einer quadratischen Endfläche angebohrt, sodass dort eine ungefähr halbkugelförmige Vertiefung entstand (Tiefe 0,1 cm); eine nochmalige Untersuchung auf Piëzoelectricität ergab dasselbe wie vorher.

Diese so vorbereitete Platte wurde auf die bei meinen früheren electrooptischen Versuchen gebrauchte Messingscheibe zwischen zwei dünnen auf derselben aufgekitteten Glasstreifchen gelegt und in horizontaler Lage in die kleine, oben erwähnte, mit Benzol gefüllte Flasche gebracht. In die Vertiefung der Platte ragte das Ende eines gut abgerundeten Messingdrahtes. Die Scheibe war die untere, der Draht die obere Electrode. Die Lichtstrahlen gingen parallel der Nebenaxe, somit senkrecht zur Hauptaxe und zur Zwischenaxe durch die Platte. Die Nicols befanden sich in der Stellung I.

Um die natürliche Doppelbrechung zu compensiren gebrauchte ich dasselbe Mittel, wie bei den Versuchen mit den Quarzparallelepipeden: eine zweite quadratische Quarzplatte, die senkrecht zur Hauptaxe geschnitten ist und ungefähr dieselben Dimensionen hat wie die erstere, wurde zwischen Analysator und Glasflasche auf ein um drei senkrecht zu einander stehende Axen bewegliches Stativ befestigt und so gestellt, dass ihre Hauptaxe senkrecht zur Hauptaxe der ersten Platte war. Die Doppelbrechung konnte nicht vollständig compensirt werden, allein um die in der ersten Platte eventuell hervorgebrachte Änderung der Doppelbrechung beobachten zu können, konnte einer jener verticalen dunklen Streifen sehr gut benutzt werden, welche das Gesichtsfeld durchwanderten, wenn die compensirende Platte ein wenig um eine verticale Axe gedreht wurde. Eine geänderte Doppelbrechung müsste sich durch ein Verschieben des Streifens nach rechts oder links bemerkbar machen.

Ich stellte nun die Versuche in der Weise an, dass zuerst ein Streifen in die Mitte des Gesichtsfeldes, somit gerade unterhalb der kugelförmigen Vertiefung gebracht und nachgesehen wurde, ob bei rascher Aenderung der Potentialdifferenz zwischen den Electroden eine Verschiebung dieses Streifens eintrat. Eine solche Verschiebung habe ich, wie oft auch die Versuche unter geänderten Bedingungen wiederholt wurden, niemals erkennen können. Daraus folgt somit, dass eine Aenderung der Doppelbrechung durch electrische Kräfte, welche in der Richtung der Axe fehlender Piëzoelectricität wirkten, in nicht merklicher Weise erzeugt wurde.¹⁾

Nun wurde der Streifen zuerst auf die linke, dann auf die rechte Seite von der centralen Vertiefung, dieser aber immer sehr nahe bleibend verlegt; auch in diesen Stellungen war kein Einfluss der Electrisirung auf die Doppelbrechung zu bemerken; sowohl das untere wie das obere Ende des Streifens änderte seine Lage nicht.

Die Beobachtung, dass auch das obere Ende des Streifens nicht verrückt wurde, ist von Wichtigkeit, denn da dort die Kraftlinien, die von der halbkugelförmigen Vertiefung ausgehen, horizontal verlaufen und folglich links und rechts von der oberen Electrode mit der Richtung der Hauptaxe zusammenfallen, so ergibt sich daraus, dass auch in der Richtung der Hauptaxe des Quarzes durch electrische Kräfte keine merkliche Aenderung der Doppelbrechung erzeugt werden konnte. Auch hier gilt natürlich die vorhin in einer Fussnote gemachte Bemerkung. Die piëzoelectrische Untersuchung hatte, wie bemerkt, ergeben, dass durch Druckänderungen in der Richtung der Hauptaxe keine Electricität an der Druckstelle auftrat.

1) Ich kann selbstverständlich nicht behaupten, dass auch bei viel grösseren Potentialdifferenzen als die, welche ich anwandte, und bei Benutzung einer intensiveren Lichtquelle keine Spur eines electrooptischen Effectes in der Richtung einer Axe fehlender Piëzoelectricität beobachtet werden könnte. Würde jemand eine solche Aenderung beobachten, so wird diese jedenfalls viel geringer sein, als die in der Richtung einer Axe maximaler Piëzoelectricität stattfindende; die obigen Versuche würden ihre Bedeutung nicht verlieren.

Das soeben mitgetheilte Resultat verdiente direct geprüft zu werden; zu diesem Zwecke wurde die senkrecht zur Hauptaxe geschliffene Platte gerade so wie die parallel der Axe geschliffene mit einer centralen halbkugelförmigen Vertiefung versehen und an die Stelle der letzteren in die Flasche gebracht; die Platten wurden einfach vertauscht. Wenn nun bei dieser Anordnung ein Interferenzstreifen unter der Vertiefung, also an der Stelle lag, wo die Kraftlinien parallel der Hauptaxe verliefen, so konnte ich durch Vermehrung oder Verminderung der Potentialdifferenz zwischen den Electroden keine Verschiebung desselben hervorbringen; folglich änderte sich auch in dieser Platte die Doppelbrechung durch in der Richtung der Hauptaxe wirkende electrische Kräfte nicht merklich. Auch diese Platte hatte bei einer Pressung parallel der Hauptaxe keine Piëzoelectricität an der Druckstelle geliefert.

Lag der Streifen seitlich von der Vertiefung, dieser aber sehr nahe, so beobachtete ich beim Electrisiren eine Erscheinung, die eine sehr willkommene Bestätigung der mit den Quarzparallelepipeden erhaltenen Resultate lieferte. Während nämlich das untere Ende des verticalen Streifens sich nicht bewegte, neigte sich das obere Ende desselben nach rechts oder links, und zwar wechselte die Richtung der Bewegung mit den Zeichen der Electricitäten auf den Electroden; ausserdem fand ich bei unverändertem Zeichen der Electricität, dass das obere Ende eines Streifens sich in verschiedener Richtung bewegte, je nachdem der Streifen auf der rechten oder auf der linken Seite von der Mitte sich befand. Eine verticale oder horizontale Compression der eingeschalteten Glasplatte hatte eine Verschiebung des ganzen Streifens parallel sich selbst nach links oder nach rechts zur Folge.

Die Erklärung dieser Erscheinungen ist bald gefunden, wenn man bedenkt, dass, wie die unten mitgetheilten Versuche darthun, die Richtung nach links und rechts, d. h. die zu den Lichtstrahlen senkrechte horizontale Richtung in dem benutzten Krystall nicht gerade mit einer Axe fehlender Piëzoelectricität zusammenfällt. Die Erscheinungen sind dann einfach aus den zuerst besprochenen Versuchen abzuleiten; ver-

laufen doch die Kraftlinien im oberen Theile der Platte neben der Vertiefung ungefähr horizontal; ein Theil derselben fällt folglich mit Richtungen zusammen, in welchen die Doppelbrechung geändert werden kann; im unteren Theil der Platte dagegen stehen die Kraftlinien vertical, diese liegen somit in der Richtung der Hauptaxe und erzeugen deshalb keine Aenderung der Doppelbrechung. Dem entsprechend verschiebt sich blos das obere Ende des Streifens und nicht das untere. Die Beobachtung, dass die Richtung der Verschiebung wechselt, wenn die Electrisirung oder die Lage des Streifens wechselt, ist in vollständiger Uebereinstimmung mit der gefundenen Thatsache, dass die Zunahme der Doppelbrechung des Quarzes in eine Abnahme übergeht, wenn die Richtung der Kraftlinien umgekehrt wird.

Es hatte sich oben weiter ergeben, dass man aus der Vertheilung der Piëzoelectricität bei gegebener Richtung der Kraftlinien mit Bestimmtheit im voraus schliessen kann, ob eine Zunahme oder eine Abnahme der Doppelbrechung stattfinden wird, und es fragt sich somit, ob bei dem neuen Kry stall die aufgestellte Regel bestätigt gefunden wird oder nicht.

Die Platte wurde auf Piëzoelectricität untersucht. Ein Druck auf die quadratische Oberfläche in der Richtung der Hauptaxe lieferte keine deutlich erkennbare Menge von Electricität an den Druckstellen. Anders verhielten sich jedoch die vier schmalen Seitenflächen; dieselben sollen der Reihe nach mit a , b , c , d bezeichnet werden. Eine Druckzunahme in der Richtung parallel b und d lieferte bei a positive, bei c negative Electricität; eine Druckabnahme die entgegengesetzten Electricitäten. Eine Druckzunahme in der Richtung parallel a und c ergab bei b negative, bei d positive Electricität; eine Druckabnahme das Gegentheil. In beiden Fällen erhielt ich kräftige Ausschläge des Electroskops.¹⁾

1) Zwischen den beiden Richtungen parallel b und d und parallel a und c muss ein Feld liegen, welches sich in piëzoelectricischer Beziehung entgegengesetzt verhält zu den beiden Feldern, zu welchen diese Richtungen gehören. In der That ergab eine Druckzunahme in der Richtung der Diagonale des Quadrates, welche von der Ecke a , d zu der Ecke b , c geht, bei a , d negative, bei b , c positive Electricität; eine Druckabnahme das Gegentheil.

Es wurde nun die Platte wieder in die mit Benzol gefüllte Flasche gebracht und eine Wiederholung der electro-optischen Versuche vorgenommen. Die optische Wirkung der Electricität wurde auch jetzt verglichen mit der Wirkung einer in horizontaler oder verticaler Richtung comprimirten Glasplatte. Wenn es also im Folgenden z. B. heisst: unten +, oben -; oberes Ende des Streifens links : horizontale Compr., so ist das eine Abkürzung von folgendem Satz: Wenn die untere Electrode positiv, die obere negativ war, so neigte sich das obere Ende des links von der Mitte liegenden Streifens nach der Seite hin, nach welcher der ganze Streifen durch eine Compression der Glasplatte in horizontaler Richtung verschoben werden konnte.

Versuch 1. Die Lichtstrahlen gingen parallel *a* und *c* durch die Platte; *a* lag links, *c* rechts:

unten +, oben -;	oberes Ende des Streifens links :	horizontale Compr.
unten -, oben +;	" " "	: horizontale "
unten +, oben -;	" " "	: rechts : horizontale "
unten -, oben +;	" " "	: verticale "

Versuch 2. Lichtstrahlen parallel *a* und *c*; *a* rechts, *c* links:

unten +, oben -;	oberes Ende des Streifens links :	horizontale Compr.
unten -, oben +;	" " "	: verticale "
unten +, oben -;	" " "	: rechts : verticale "
unten -, oben +;	" " "	: horizontale "

Versuch 3. Lichtstrahlen parallel *b* und *d*; *b* rechts, *d* links:

unten +, oben -;	oberes Ende des Streifens links :	horizontale Compr.
unten -, oben +;	" " "	: horizontale "
unten +, oben -;	" " "	: rechts : horizontale "
unten -, oben +;	" " "	: verticale "

Versuch 4. Lichtstrahlen parallel *b* und *d*; *b* links, *d* rechts:

unten +, oben -;	oberes Ende des Streifens links :	horizontale Compr.
unten -, oben +;	" " "	: verticale "
unten +, oben -;	" " "	: rechts : verticale "
unten -, oben +;	" " "	: horizontale "

Man überzeugt sich nun leicht, dass diese Ergebnisse sich in jeder Beziehung in vollständiger Uebereinstimmung befinden mit den aus den zuerst mitgetheilten Versuchen erhaltenen Resultaten.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die im Obigen mitgetheilten Phänomene auch mit Hülfe von zwei bekannten Thatsachen sich erklären lassen. Die eine dieser Thatsachen wurde vor kurzem von den Hrn. J. und P. Curie aufgefunden¹⁾ und lautet: theilt man den Enden einer Nebenaxe eines Quarzkrystalles entgegengesetzte Electricitäten mit, so ist die Folge davon, dass der Krystall sich in der Richtung dieser Axe zusammenzieht, resp. ausdehnt, jenachdem die Zeichen der zugeführten Electricitäten den Zeichen der an diesen Enden durch einen in jener Richtung ausgeübten Druck entstehenden Piézoelectricitäten entgegengesetzt oder gleich sind. Ich halte es nun für sehr wahrscheinlich, dass dieses zunächst nur für die Richtung einer Nebenaxe gefundene Resultat, sich für jede Richtung senkrecht zur Hauptaxe ergeben wird, und dass somit die Richtung der Zwischenaxe, der Axe fehlender Piézoelectricität die Eigenschaft besitzt, dass electrische Kräfte, welche in dieser Richtung wirken, keine merklichen Formveränderungen des Quarzes in dieser Richtung erzeugen. Bis jetzt habe ich noch keine Gelegenheit gehabt, die Richtigkeit der Curie'schen Versuche zu prüfen und dieselben in der angedeuteten Weise zu erweitern; da mich jene Versuche auch deshalb sehr interessiren, weil sie in naher Beziehung stehen zu meinen früheren Versuchen über sogenannte electrische Ausdehnung²⁾, werde ich sobald wie möglich diese Untersuchung in Angriff nehmen.

Die zweite leicht zu bestätigende Thatsache ist die, dass eine mechanische Compression des Quarzes senkrecht zur Hauptaxe auf die Lichtstrahlen, welche senkrecht zur Hauptaxe und zur Compressionsrichtung durch den Krystall gehen, qualitativ dieselbe Wirkung ausübt, wie eine in gleicher Richtung stattfindende Compression einer eingeschalteten Glasplatte.³⁾

Unschwer wird man finden, dass die beschriebenen Erscheinungen bis in ihre Details hinein vollständig in Ueber-einstimmung sind mit den soeben mitgetheilten Eigenschaften des Quarzes.

1) J. u. P. Curie, Compt. rend. 93. p. 1137. 1881.

2) Röntgen, Ber. d. Oberh. Ges. 20. p. 1. 1881.

3) Brewster, Trans. of Edinb. 8. p. 281. 1818.

Ueber die eigenthümlichen Erscheinungen, welche ich beobachtete, wenn die Lichtstrahlen parallel mit der Hauptaxe hindurchgingen, hoffe ich später zu berichten.

Giessen, den 25. Nov. 1882.

III. Ueber das optische Verhalten des Quarzes im electrischen Felde; von A. Kundt.

Im verflossenen Sommer begannen Hr. Prof. F. Braun und ich eine gemeinschaftliche Untersuchung über die von Kerr entdeckte Doppelbrechung im dielectrischen Felde. Unter den festen Körpern, die wir prüften, befanden sich auch einige Quarzstücke. Wir schickten homogenes Licht (Natronflamme) längs der optischen Axe durch die Krystalle, sodass man zwischen zwei Nicol'schen Prismen Theile der bekannten Ringfigur eines einaxigen Krystals im Gesichtsfeld hatte.

Beim Electrisiren des Quarzstückes erlitten die Abschnitte der Ringe, welche man sah, stets eine kleine Verrückung, sodass dadurch eine Änderung der Doppelbrechung des Quarzes durch Electrisiren erwiesen war.

Wir mussten indess die Arbeit unterbrechen, bevor es uns gelang, die Gesetze des eigenthümlichen Verhaltens des Quarzes klarzustellen, da in den uns zu Gebote stehenden Räumen im Sommer die benutzten Holtz'-schen Maschinen fast ständig den Dienst versagten.

Ich habe nun, nach Uebereinkommen mit Hrn. Braun, im Beginn dieses Winters die Untersuchung allein wieder aufgenommen. Es gelang mir bald, die im electrischen Felde auftretende Änderung der Doppelbrechung des Quarzes auf eine bereits bekannte Erscheinung, nämlich die von Hrn. Lippmann theoretisch erschlossene und von den Herren J. und P. Curie experimentell nachgewiesene Compression und Dilatation eines hemimorphen Krystals beim Electrisiren desselben zurückzuführen. Der Quarz gehört, wie Hr. Hankel nachgewiesen hat, wenigstens in Bezug auf sein pyroelectri-

sches Verhalten zu den hemimorphen Krystallen, und zwar ist jede der drei Richtungen, welche zwei gegenüber liegende Kanten des sechsseitigen Prismas des Quarzes verbinden und auf ihnen senkrecht stehen, eine hemimorphe Axe. Ich beabsichtigte, ausser Quarz noch andere hemimorphe Krystalle, wie Zucker u. s. w. zu untersuchen.

Eine soeben erhaltene Abhandlung des Hrn. Röntgen „Ueber die durch electrische Kräfte erzeugte Änderung der Doppelbrechung des Quarzes“¹⁾ veranlasst mich, meine bisherigen Versuche kurz mitzutheilen, welche, wie ich glaube, das optische Verhalten des Quarzes im elektrischen Felde völlig klarstellen. Ich habe überdies eine etwas einfachere Beobachtungsmethode als Röntgen angewandt, welche gleichwohl doch die ziemlich complicirten Erscheinungen sehr übersichtlich darstellt.

Es genügt, eine Versuchsreihe an einem bestimmten Quarzstücke zu beschreiben; alle anderen geben analoge Resultate. Das betreffende Stück, auf welches sich die nachfolgenden Versuche beziehen, war eine Säule von quadratischem Querschnitt. Die Längsrichtung der 30 mm langen Säule fiel mit der Richtung der optischen Axe zusammen. Die Fig. 1 zeigt den Querschnitt des einen Endes, das mit *E* bezeichnet sein mag; in denselben ist die Lage der drei hemimorphen Axen eingezeichnet und sind dieselben mit 1,4; 2,5; 3,6; bezeichnet.

Dass letztere Axen wirklich die gezeichnete Lage hatten, ergab die piëzoelectriche Untersuchung des Stückes.

Wird ein Druck auf die Flächen *ab* und *cd* ausgeübt in der Richtung 1,4; so wird Fläche *ab* positiv, Fläche *cd* negativ; beim Nachlassen des Druckes tritt die umgekehrte Electricität auf. Wird in der Richtung *bd* gedrückt, so wird

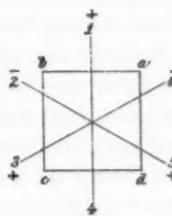


Fig. 1.

1) Röntgen, Ber. der Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde. 22. p. 49. 1882. - Wied. Ann. 18. p. 218.

die Kante *b* negativ, *d* positiv; wird in Richtung *ca* gedrückt, so wird Kante *c* negativ, *a* positiv. — Da die Axen der Hemimorphie sich unter je 60° schneiden, und an ihren Enden entgegengesetzte Electricität durch Druck auftreten soll, so müssen sie also nach den obigen Versuchen die in der Figur gezeichnete Lage im Krystall haben. Die Zeichen der durch Druck hervorgerufenen Electricitäten sind in der Figur den Enden der Axen beigefügt.

Nach der Entdeckung der Hrn. Lippmann¹⁾ und J. und P. Curie²⁾ tritt, wenn ein Krystall so in ein electrisches Feld gebracht wird, dass die electrischen Kraftlinien oder eine Projection derselben mit einer piëzoelectricischen Axe zusammenfallen, eine Compression oder Dilatation in dieser Richtung auf, und zwar eine Dilatation, wenn die dielectrische Polarisation des Krystalles im Felde die gleiche ist wie diejenige, welche durch Druck erzeugt wird, und eine Compression, wenn die dielectrische Polarisation im Felde die umgekehrte ist von derjenigen, welche ein Druck in der betreffenden Richtung hervorrufen würde.

Bringen wir also unsere Quarzsäule so in ein electrisches Feld, dass die optische Axe senkrecht zu den Kraftlinien, und diese selbst senkrecht zu zwei gegenüberliegenden Seiten sind, so haben wir folgende Fälle:

- 1) Wenn *ab* positiv und *cd* negativ electrisirt werden, so findet in Richtung 1,4 Dilatation statt.
- 2) Wenn *ab* negativ und *cd* positiv, so ist in Richtung 1,4 Compression.
- 3) Wenn *bc* positiv und *cd* negativ, so ist in Richtung 2,5 Compression, in Richtung 3,6 Dilatation.
- 4) Wenn *bc* negativ und *ad* positiv, so ist in Richtung 2,5 Dilatation, in Richtung 3,6 Compression.

Diese Compressionen und Dilatationen müssen ebenso, als ob sie auf mechanischem Wege erzeugt wären, die optischen Eigenschaften des Quarzes beeinflussen.

Aus den Untersuchungen von Pfaff und denen von

1) Lippmann, Journ. de Phys. **10**. p. 381. 1881; Ann. de chim. et de phys. **24**. p. 145. 1881.

2) J. u. P. Curie, Compt. rend. **93**. p. 1137. 1881.

Mach und Merten¹⁾ weiss man, dass, wenn man auf einen Quarz senkrecht zur optischen Axe einen Druck ausübt, der Quarz zweiaxig wird, und zwar der Art, dass die Axen-ebene die Richtung des Druckes enthält. Wenn man also im Quarzstücke, welches im Polarisationsapparate die bekannte Ringfigur zeigt, seitlich presst, so verlängern sich die Ringe in der Richtung des Druckes zu Lemniscaten; bei einem seitlichen Zuge erhält man ein Oeffnen der Kreise zu Lemniscaten senkrecht zur Zugrichtung. Bei meinen Versuchen brachte ich nun die Quarzsäule in einen horizontalen Polarisationsapparat. Man hatte alsdann zwei bis drei Ringe im Gesichtsfeld. Das Ocularnicol wurde meist so gedreht, dass die Mitte des Ringsystems hell war. (Vgl. Fig. 2.)

Wurden dann zwei gegenüber liegende Seiten der Säule mit Metallbelegungen versehen, welche mit den Electroden einer Holtz'schen Maschine verbunden waren, und wurden diese in Thätigkeit gesetzt, so änderte sich das Ringsystem, und zwar:

1) Wenn die Seiten *ab* und *cd* mit Metallbelegungen versehen waren, die den Bezeichnungen der Seiten entsprechend mit *AB* und *CD* bezeichnet werden mögen, und *AB* positiv, *CD* negativ electrisirt wurde, so erhält man die Fig. 3.

2) Wurde *AB* negativ und *CD* positiv gemacht, so erhielt man die Fig. 4.

3) Sind die Seiten *bc* und *ad* mit den Belegungen *BC* und *AD* versehen, und wird *BC* positiv und *AD* negativ electrisirt, so sieht man Fig. 5.

4) Wird *BC* negativ und *AD* positiv electrisirt, so erhält man Fig. 6.



Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

1) Mach und Merten, Wiener Ber. 72. p. 315. 1875.

Die Veränderung der Ringe ist in den Figuren etwas stärker gezeichnet, als sie bei den Versuchen wirklich beobachtet wurde. Dass das Quarzstück in dem Sinne, wie es die Figuren 3 bis 6 angeben, optisch zweiaxig wurde, war aber selbst bei schwacher Electrisirung immer deutlich zu erkennen. Die Axenebene enthält immer die Längsrichtung der gezeichneten ellipsenähnlichen Ringe.

Vertauscht man die Stellen von Beobachter und Lichtquelle, so folgen für Ersteren die Buchstaben *abcd* nicht in einem Sinne aufeinander, welcher dem des Uhrzeigers entgegengesetzt ist, sondern in einem diesem gleichgerichteten. Dadurch wird für den Beobachter für die unter 1) und 2) gegebenen Electrisirungen nichts geändert. Wird aber wie unter 3) electrisirt, so bleibt zwar die Veränderung des Ringsystems im Quarz dieselbe, für den Beobachter erscheint dann aber die in Figur 6 gezeichnete Figur, und wird nach der angegebenen Umdrehung des Quarzstücks wie in 4) electrisirt, so sieht der Beobachter die in Fig. 5 gezeichnete Figur.

Eine Vergleichung der in Fig. 3 bis 6 gegebenen Ringsysteme mit den oben unter 1 bis 4 gegebenen Compressionen und Dilatationen zeigt nun sofort, dass die bei der Electrisirung auftretenden Änderungen der Doppelbrechung durch jene Compressionen und Dilatationen völlig erklärt werden. Es kann wohl kaum bezweifelt werden, dass die bei anderen hemimorphen Substanzen im elektrischen Felde etwa auftretenden Änderungen der Doppelbrechung sich in derselben Weise erklären. Die Versuche geben somit eine sehr anschauliche Darstellung der Lippmann-Curie'schen Entdeckung der elastischen Deformationen hemimorpher Krystalle im elektrischen Felde.

Sie sind auch im allgemeinen in Uebereinstimmung mit den Resultaten des Hrn. Röntgen.

Wenn letzterer in dem Fall, in welchem die elektrischen Kraftlinien mit den Mittellinien zwischen zwei hemimorphen Axen des Quarzes (Axe fehlender Piézoelectricität nach Röntgen's Bezeichnung) zusammenfallen, keine Veränderung der Doppelbrechung erhielt, so liegt der Grund

hierfür, wie ich glaube, nur in seiner Versuchsanordnung. In diesem Fall liegen die Schwingungsebenen der Doppelbrechung, welche durch die Electrisirung erzeugt wird unter 45° zu jener Mittellinie und zu den Kraftlinien. Nun gibt Röntgen an, dass die Schwingungsebene seiner Nicols stets unter 45° zu der Richtung der Kraftlinien standen; mithin konnte ihm die erzeugte Änderung der Doppelbrechung entgehen.

Strassburg, Physik. Inst. December 1882.

IV. Ueber die Magnetisirungsfunktion von Stahl und Nickel; von Hugo Meyer.

1. Einleitung.

Lässt man auf einen weichen Eisenstab, mit sehr schwachen Kräften beginnend, nach einander stärkere und stärkere magnetisirende Kräfte wirken, so wächst bekanntlich das magnetische Moment anfangs schneller als die magnetisirende Kraft, später tritt das entgegengesetzte Verhalten ein.¹⁾ Bei der Untersuchung von Stahlellipsoiden hat Fromme²⁾ gefunden, dass jener Wendepunkt sehr niedrig liegt, und dass schon bei sehr schwachen magnetisirenden Kräften der Quotient: magnetisches Moment der Volumeneinheit durch magnetisirende Kraft, den wir allgemein als Magnetisirungsfunktion bezeichnen, abnimmt mit wachsender magnetisirender Kraft. Fromme schliesst aus seinen Beobachtungen, dass die Mag-

1) W. Weber, Electrod. Maassbest. 3. p. 570 (Kirehoff, Crelle's Journ. 48. p. 370. 1854. Abb. p. 193. 1882); v. Quintus Icilius, Pogg. Ann. 121. p. 125. 1864; Overbeck, Pogg. Ann. 135. p. 74. 1868; Stolzow, Pogg. Ann. 144. p. 439. 1872; Rowland, Phil. Mag. 46. p. 140. 1873; Riecke, Pogg. Ann. 149. p. 433. 1873. Wied. Ann. 13. p. 465. 1881; Ruths, Ueber den Magnetismus weicher Eisencylinder, Dortmund 1876; A. L. Holz, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 353. 1877; Baur, Wied. Ann. 11. p. 394. 1880. Wiedemann, Galvanismus (2) II 1. p. 343.

2) C. Fromme, Pogg. Ann. Ergbd. 7. 390. 1876.

netisirungsfunktion des Stahls von einem grossen Anfangswerte an zuerst rasch, dann langsamer abnimmt und sehr bald ein Minimum erreicht, dessen Eintreten von der specifischen Natur des Stahls abhangig ist. Es tritt bei einem desto kleineren Werthe ein, je harter der Stahl ist.

Es beruhen diese Schliisse auf Beobachtungen mit verhältnissmässig wenig gestreckten Ellipsoiden; je kleiner aber das Verhältniss der grossen zur kleinen Axe ist, desto weniger zuverlässig erscheinen die Resultate.¹⁾ Versuche mit sehr gestreckten Ellipsoiden, resp. Cylindern sind allerdings zu einer Prüfung der Poisson'schen Theorie, auf welche die genannten Arbeiten zum grössten Theile abzielen, nicht geeignet²⁾, allein es dürften gegen jene Theorie kaum noch Zweifel erhoben werden, und man wird daher auch stark gestreckte Cylinder zur experimentellen Bestimmung der Magnetisirungsfunktion benutzen können. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Riecke habe ich es daher unternommen, die Abhängigkeit des magnetischen Momentes von der magnetisirenden Kraft für sehr schwache Kräfte an stark gestreckten Stahlcylindern zu prüfen.

2. Material, Apparate und Versuchsanordnung.

Ich habe mich bemüht, meine Resultate durch möglichst zahlreiche und umfassende Versuche zu stützen und demgemäß von drei verschiedenen Stahlsorten für je neun Stäbe die Magnetisirungsfunktion k bestimmt, d. i. den Quotienten magnetisches Moment eines unendlich gestreckten Cylinders vom Volumen Eins dividirt durch die magnetisirende Kraft. Die Stäbe waren gerade Kreiscylinder durch den Mechanikus Apel, hier, aus Stahl angefertigt, welcher von H. Kirchhoff in Berlin unter folgender Bezeichnung in den Handel gebracht wird:

- I. Bester blanker englischer Gussstahl,
- II. Polirter englischer Stubbstahl,
- III. Gezogener weicher blanker Stahl.

1) Stoletow, l. c. p. 441; Fromme, l. c. p. 399; Riecke, Wied. Ann. 18, p. 496. 1881.

2) Riecke, l. c. p. 490.

In der folgenden Tabelle sind die Dimensionen der Stäbe zusammengestellt; die Länge a und der Durchmesser b in Millimetern, das Volumen v in Cubikmillimetern, das Gewicht p in Milligrammen, das specifische Gewicht s und eine Constante P , welche bedingt ist durch das Verhältniss der Länge der Stäbe zu ihrem Durchmesser; es ist nämlich:

$$P = 4\pi\sigma(\sigma^2 - 1) \left\{ \frac{1}{2} \log \operatorname{nat} \frac{\sigma + 1}{\sigma - 1} - \frac{1}{\sigma} \right\},$$

$$\sigma^2 = \frac{a^2}{a^2 - b^2}.$$

Die Längen wurden mit dem Comparator gemessen, das Volumen durch Wägung in Wasser bestimmt und daraus der mittlere Durchmesser berechnet.

Tabelle 1.

Stahlsorte I.

	a	b	v	p	s	$100 P$
1.	299,190	5,107	6129,6	47622	7,7315	1,3667
2.	349,265	5,120	7192,0	55757	7,7152	1,0305
3.	399,130	5,112	8192,3	63802	7,7504	0,8172
4.	450,213	5,126	9286,7	73034	7,8266	0,6346
5.	400,025	3,921	4829,9	37642	7,7558	0,4862
6.	440,040	3,918	5304,8	41972	7,7614	0,4434
7.	359,827	3,088	2695,3	20826	7,6896	0,4434
8.	390,132	3,091	2926,7	22625	7,6932	0,3720
9.	419,940	3,087	3142,1	24373	7,7193	0,3435

Stahlsorte II.

1.	300,157	4,997	5886,1	45887	7,7604	1,3316
2.	350,053	4,989	6842,9	53543	7,7891	1,0305
3.	399,563	5,001	7847,5	61281	7,7735	0,8172
4.	449,770	4,992	8806,3	68773	7,7741	0,6346
5.	399,640	3,970	4946,3	37954	7,6383	0,5403
6.	440,183	3,973	5457,1	41956	7,6534	0,4587
7.	359,997	2,971	2495,1	19850	7,7199	0,4006
8.	389,840	2,964	2690,7	20767	7,6832	0,3435
9.	419,823	2,971	2911,1	22578	7,7205	0,2862

Stahlsorte III.

1.	299,837	5,209	6389,0	50082	7,8009	1,4138
2.	349,787	5,204	7440,4	58355	7,8051	1,0796
3.	399,748	5,207	8511,7	66758	7,8051	0,8172
4.	449,500	5,203	9556,1	75079	7,8187	0,6749
5.	399,777	4,014	5058,3	39603	7,7914	0,5402
6.	439,350	4,000	5515,2	43182	7,7918	0,4616
7.	359,750	3,043	2616,4	20545	7,8143	0,3880
8.	389,613	3,047	2840,9	22260	7,7977	0,3435
9.	420,100	3,050	3069,3	24002	7,7822	0,2862

Um den Einfluss der Härtung des Stahles auf die Magnetisirungsfunktion zu prüfen, wurden später die ursprünglich weichen Stäbe stark gegläut und alsdann plötzlich abgelöscht. Die mechanischen Änderungen, welche die Stäbe durch diesen Process erlitten, sind aus folgender Tabelle zu erkennen; sie enthält Volumen, Gewicht und specifisches Gewicht der gehärteten Stäbe.

Tabelle 2.

Sorte I.

Sorte II.

	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>s</i>		<i>v</i>	<i>p</i>	<i>s</i>
1.	6138,3	47460	7,6749	1.	5926,1	45776	7,7244
2.	7212,6	55575	7,7052	2.	6923,0	53458	7,7217
3.	8240,4	63587	7,7165	3.	7918,8	61190	7,7272
4.	9351,1	72792	7,7843	4.	8859,7	68672	7,7511
5.	4864,4	87497	7,7085	5.	5014,2	37870	7,5526
6.	5351,1	41243	7,7064	6.	5553,5	41833	7,7097
7.	2710,8	20684	7,6301	7.	2504,1	19260	7,6915
8.	2949,6	22489	7,6255	8.	2718,8	20712	7,6180
9.	3179,3	24278	7,6363	9.	2939,6	22482	7,6480

Sorte III.

	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>s</i>		<i>v</i>	<i>p</i>	<i>s</i>
1.	6312,7	49531	7,8643	6.	5447,7	42724	7,8426
2.	7378,4	57764	7,8288	7.	2606,0	20231	7,7632
3.	8420,2	66160	7,8573	8.	2816,7	22036	7,8232
4.	9486,0	74495	7,8532	9.	3048,5	23752	7,7914
5.	5011,2	39176	7,8177				

Die Vergleichung dieser beiden Tabellen ergibt für die Sorten I und II durch das Härteln eine Abnahme des Gewichtes und eine Zunahme des Volumens, demgemäß eine Abnahme des specifischen Gewichtes, was mit früheren Beobachtungen von Fromme¹⁾ in Einklang steht. Dass von Stäben verschiedener Dicke die dünneren durch das Härteln eine grössere Abnahme des specifischen Gewichtes erfahren als die dickeren, tritt bei I deutlich hervor, weniger gut bei II. Anders verhalten sich die Stäbe der Sorte III, die Stäbe aus „gezogenem weichen blanken Stahl.“ Hier haben beim Härteln Gewicht und Volumen abgenommen, und das

1) Fromme, Göt. Nachr. 1876. p. 165.

specifiche Gewicht ist gewachsen; nur III 7 macht eine Ausnahme. Diese Erscheinung wie auch das weiter unten behandelte magnetische Verhalten der Sorte III können leicht zu der Vermuthung führen, dass der gezogene Stahl durch das Härteln in einen weicheren Zustand übergeführt worden ist; es mag aber besonders hervorgehoben werden, dass eine Prüfung mit der Feile, wenn sie auch nur einen Schluss auf den Zustand der äussersten Oberflächenschichten gestattet, diese Vermuthung nicht bestätigte.

Wie schon oben erwähnt, wurden nur schwache magnetisirende Kräfte verwandt, nämlich die horizontale und die verticale Componente der erdmagnetischen Kraft. Die Beobachtungsmethode ist genau dieselbe wie die von Riecke und Fromme. Die zu untersuchenden Stäbe wurden in einen auf einen hohlen Messingcylinder aufgewickelten Erdinductor eingeschoben, dessen Drehungsaxe horizontal oder vertical senkrecht und parallel zum magnetischen Meridian eingestellt werden konnte, und alsdann die Ströme gemessen, welche dadurch in dem Inductor inducirt wurden, dass bei einer Drehung desselben um 180° die Pole des eingeschobenen Stahlcylinders umgekehrt wurden. Zur Messung dieser inducirten Ströme diente ein (entfernt aufgestelltes) empfindliches Galvanometer mit astaticchem Nadelpaar, dessen Schwingungsdauer anfangs nahe 39 Sec. betrug, später wurde sie auf 46 Sec. gebracht. Inductor und Galvanometer besasssen nahe denselben Widerstand. Der Inductor war bei dem Statif des Beobachtungsfernrohrs ungefähr 5,5 m vom Galvanometer entfernt aufgestellt, sodass eine directe Einwirkung des ersten auf letzteres nicht zu befürchten war; doch habe ich nicht unterlassen, mich durch besondere Versuche zu überzeugen, dass eine solche Wirkung in der That nicht stattfand. Mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Galvanometermessungen kann ich auf die angezogenen Abhandlungen von Riecke und Fromme verweisen, in denen ausführliche Beobachtungsprotocolle mitgetheilt sind.

Wirkt auf einen magnetisirbaren Körper eine constante magnetisirende Kraft f , so ist das dadurch inducirete magnetische Moment M gegeben durch:

$$M = \gamma \cdot v \cdot f,$$

wenn v das Volumen bezeichnet, demnach ist das Moment m der Volumeneinheit:

$$m = \gamma f.$$

Der Factor γ bestimmt sich bei der angewandten Beobachtungsmethode durch die Gleichung:

$$\gamma = \frac{1}{4\pi v} \cdot \frac{F \cdot p - q}{S},$$

wenn p und q die Sinus der halben Ausschlagswinkel des Galvanometers bezeichnen, wenn der Inductor mit, oder wenn er ohne eingeschobenen Cylinder gedreht wird; F ist die Windungsfläche des Inductors und S eine Constante, die in folgender Weise von den Dimensionen der Inductorrolle und des betreffenden Stahlstabes abhängt:

$$S = n_1 \Sigma_1 + n_2 \Sigma_2 + n_3 \Sigma_3 + n_4 \Sigma_4;$$

hierin sind n_1, n_2, n_3, n_4 die Anzahl der Windungen, welche in den vier Lagen, aus denen der Inductor besteht, auf die Längeneinheit entfallen, und die Σ sind bestimmt durch:

$$\sum_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i} + \frac{\sigma_i}{\sigma_i} \left(1 - \frac{\sigma_i^2}{\sigma_i^2} \right) \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} + \frac{1}{\sigma_i^4} + \dots \right\},$$

$$\sigma_i^2 = \frac{4l^2}{a^2 - b^2} \quad 2l = \text{Länge des Inductors},$$

σ_i^2 berechnet sich als eine der Wurzeln der quadratischen Gleichung:

$$\frac{4}{a^2 - b^2} \left(\frac{l^2}{\sigma^2} + \frac{r_i^2}{\sigma^2 - 1} \right) = 1.$$

Entsprechend den Werthen von r_i , d. i. den Werthen der Halbmesser der verschiedenen Windungslagen des Inductors, ergeben sich hieraus vier Werthe von σ_i^2 , deren Substitution in der Reihe für Σ_i die Specialwerthe $\Sigma_1 \dots \Sigma_4$ liefert. Die Convergenz der Reihe in Σ_i ist um so mangelhafter, je grösser das Verhältniss der Länge des Cylinders zu seinem Durchmesser ist, doch genügte auch für die gestrecktesten der hier untersuchten Cylinder die Berechnung der ausgeschriebenen Glieder. Mit der Function γ hängt die Magnetisirungsfunktion k zusammen durch:

$$k = \frac{\gamma}{1 - \gamma P},$$

wenn P die oben p. 235 angeführte Constante bezeichnet.

In der Formel für γ ist unter F die Windungsfläche des Inductors zu verstehen. Zum Zweck einer möglichst genauen Bestimmung dieser Grösse wurde der Inductor von gut übersponnenem Kupferdraht neu auf die schon von Riecke und Fromme benutzte Messingröhre aufgewickelt und dabei die Anzahl der Windungen gezählt, deren Durchmesser und Umfang ausgemessen, und hieraus die nachfolgenden Mittelwerthe der Halbmesser bestimmt. Wie schon erwähnt, wurden vier Lagen übereinander gewickelt:

$$\begin{array}{ll} \text{erste Lage: } 2ln_1 = 188,0 & r_1 = 23,82 \text{ mm} \\ \text{zweite Lage: } 2ln_2 = 187,5 & r_2 = 26,38 \text{ "} \\ \text{dritte Lage: } 2ln_3 = 187,0 & r_3 = 28,95 \text{ "} \\ \text{vierte Lage: } 2ln_4 = 184,0 & r_4 = 31,41 \text{ "} \end{array}$$

Daraus ergibt sich:

$$F = 2\pi l(n_1 r_1^2 + n_2 r_2^2 + n_3 r_3^2 + n_4 r_4^2) = 1807500 \text{ qmm.}$$

Ein Fehler von 0,05 des mittleren Radius ergibt für F einen Fehler von 0,85 Proc. Ausserdem wurde die Windungsfläche wiederholt auf galvanischem Wege bestimmt, indem das magnetische Moment des Inductors durch Ablenkung eines kleinen Magnetspiegels gemessen wurde, wenn ein galvanischer Strom die Windungen der Inductorspirale durchfloss. Der Inductor befand sich gegen das stark gedämpfte Magnetometer in der ersten Hauptlage nach Gauss, die dem Magnetometer zugewandte Endfläche im Abstande R . Wenn dann die Spirale ein Strom von der Intensität i durchfloss, so wurde die Magnetnadel um einen Winkel φ aus dem magnetischen Meridian abgelenkt, und es konnte daraus die Windungsfläche F berechnet werden nach der Formel:

$$F = \frac{A \cdot T \cdot \operatorname{tg} \varphi (1 + \Theta)}{i};$$

die Intensität wurde durch eine Tangentenbussole vom Reduktionsfactor C gemessen:

$$i = C \cdot T' \cdot \operatorname{tg} \psi (1 + \Theta'),$$

$$F = \frac{A}{C} \cdot \frac{T}{T'} \cdot \frac{1 + \Theta}{1 + \Theta'} \cdot \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \psi}.$$

Darin ist: $A = \frac{1}{2}(R + l)^2 \left(1 - \left(\frac{l}{R + l}\right)^2\right)^2$

$$\text{oder auch: } A = r^2 l \left(\sin \frac{\alpha + \beta}{2} \sin \frac{\alpha - \beta}{2} \right)^{-1};$$

beide Formeln lieferten bei den hier in Betracht kommenden Verhältnissen dieselben Resultate.

T , T' bezeichnen die horizontale Componente der erdmagnetischen Kraft an der Stelle des Magnetometers, resp. im Mittelpunkte der Tangentenbussole;

Θ , Θ' das Verhältniss des Drehungsmomentes der Torsion des Suspensionsfadens beim Magnetometer, resp. der Tangentenbussole zum erdmagnetischen Drehungsmomente;

r den mittleren Halbmesser der Windungen des Inductors;

α und β die beiden Winkel, welche die vom Mittelpunkte des Magnetometers nach der Peripherie der beiden äussersten Windungen der mittleren Windungslage gezogenen Geraden mit der Axe der Spirale einschliessen.

Auf die Länge der Bussolennadel brauchte keine Rücksicht genommen zu werden. Die Kreistheilung der Bussole befand sich auf einer Spiegelplatte; das Magnetometer wurde mit Fernrohr, Spiegel und Scala beobachtet. Selbstverständlich war ein Commutator eingeschaltet, der die Umkehrung der Stromrichtung im ganzen Schliessungskreise gestattete.

Ein aus den Beobachtungsprotocollen ohne besondere Wahl herausgenommenes Beispiel mag zeigen, in welcher Weise die Beobachtungen ausgeführt wurden.

Inductor östlich vom Magnetometer . . . $R = 1230,83$ mm,
Abstand von Magnetometerspiegel zu Scala $2308,39$ „

$$\log C = 1,685\,167\,8, \quad \log \frac{T}{T'} = 9,994\,713\,3,$$

$$\log \frac{1 + \Theta}{1 + \Theta'} = 9,998\,351\,3.$$

Stromrichtung	Einstellung der Bussole	des Magnetometers	der Bussole
1.	108,0°	289,5°	838,5
2.	71,3	254,0	664,0
1.	108,3	289,7	839,0

Wegen direkter Einwirkung des ganzen Schliessungskreises, den Inductor ausgenommen, auf das Magnetometer

musste bei den Ablesungen des letzteren eine Correction von – 2,45 Scalentheilen angebracht werden, alsdann ergab sich:

$$\log \operatorname{tg} \varphi = 8,264\,516\,9, \quad \log \operatorname{tg} \psi = 9,515\,203\,9,$$

$$F = 1\,811\,800 \text{ qmm.}$$

Ein Fehler im Ablesen der Magnetometerstellung von 0,1 Scalentheilen hat in F einen Fehler von 0,21 Proc. zur Folge, ein Beobachtungsfehler bei der Tangentenbussole von $0,2^\circ$ einen solchen von 1,10 Proc. Danach stimmt der auf galvanischem Wege gefundene Werth gut mit dem Werthe überein, welcher durch directe Ausmessung der Dimensionen des Inductors gegeben wurde. Vierzehn galvanische Bestimmungen lieferten im Mittel:

$$F = 1\,801\,400 \text{ qmm}$$

mit einem mittleren Fehler von 0,30 Proc. Dieser Werth ist im Folgenden benutzt worden. (Die Abweichung von dem oben p. 239 berechneten Werthe von F beträgt 0,34 Proc.).

3. Die Magnetisirungsfunktion von Stahl.

Die von mir ausgeführten Bestimmungen der Magnetisirungsfunktion k zerfallen der Zeit nach in zwei Abschnitte. Der erste derselben umfasst die Beobachtungen vom Juni bis September 1881, in ihm wurden die Bestimmungen von k unter dem Einfluss der horizontalen und der verticalen Componente der erdmagnetischen Kraft für die rohen Stäbe aller drei Sorten ausgeführt, ferner die für I in gehärtetem Zustande unter Einwirkung der verticalen Componente. Für den mittleren Termin (1. Aug.) wurde die Horizontalintensität für den magnetischen Pavillon des physikalischen Instituts nach der Variationsformel von K. Schering¹⁾ berechnet und danach mit Hülfe des compensirten Magnetometers von Weber und Kohlrausch²⁾ für den Beobachtungssaal bestimmt zu $T = 1,8888$, für die Verticalcomponente ergab sich $V = 3,6304$. Die Temperatur der Stäbe wurde als dieselbe angenommen wie die des Beobachtungsraumes, aus dem die Stäbe nur selten entfernt wurden, sie

1) K. Schering, Göttinger Nachr. 1881. p. 133. Wied. Ann. 13. p. 328. 1881.

2) Kohlrausch, Pogg. Ann. 142. p. 551. 1871.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVIII.

schwankte zwischen 17,3 und 25,0°, von ihrem Einfluss auf die Magnetisirungsfunktion wird weiter unten die Rede sein. In der folgenden Tabelle 3 sind zunächst alle Werthe von k für die rohen Stäbe mitgetheilt; k_v bezieht sich auf die Vertical-, k_h auf die Horizontalcomponente.

Tabelle 3.

	Sorte I		Sorte II		Sorte III	
	k_v	k_h	k_v	k_h	k_v	k_h
1.	6,57	6,36	5,58	5,35	6,16	6,07
	6,88	6,66	5,64	5,35	6,14	5,94
	6,75	6,52	5,62	5,42	6,13	5,84
	6,83	6,25	5,62	5,57	6,14	5,86
2.	6,55	6,37	5,33	5,13	6,04	5,99
	6,71	6,53	5,48	5,25	6,10	5,90
	6,62	6,34	5,32	5,23	6,05	5,76
	6,58	6,14	5,40	5,07	6,11	5,83
3.	6,71	6,41	5,29	5,09	5,98	5,85
	6,85	6,57	5,36	5,10	6,04	5,77
	6,71	6,47	5,30	5,16	6,02	5,75
	6,74	6,34	5,31	5,09	6,04	5,73
4.	4,51	—	5,54	5,37	6,25	5,97
	4,59	4,39	5,64	5,39	6,27	5,97
	4,52	4,44	5,62	5,46	6,27	6,03
	4,53	4,28	5,59	5,50	6,34	5,99
5.	7,44	7,37	7,55	7,32	6,62	6,31
	7,62	7,39	7,65	7,27	6,72	6,20
	7,67	7,34	7,59	—	6,62	6,19
	7,52	7,24	7,61	7,38	6,69	6,50
6.	7,75	7,38	7,45	7,21	6,82	6,66
	7,70	7,40	7,53	7,29	6,98	6,72
	7,69	7,58	7,53	7,25	6,88	6,45
	7,64	7,48	7,61	7,20	6,89	6,51
7.	7,51	7,57	5,76	5,62	8,25	8,01
	7,77	7,54	5,89	5,85	8,38	8,12
	7,78	7,40	5,83	5,81	8,34	8,03
	7,69	7,55	5,83	5,58	8,51	8,14
8.	7,78	7,37	5,98	5,76	8,51	8,19
	7,73	7,45	6,06	6,03	8,31	8,11
	7,79	7,50	6,02	5,83	8,47	7,98
	7,59	7,45	6,03	5,94	8,53	7,94
9.	7,39	7,39	5,92	5,79	8,51	7,76
	7,71	7,12	5,99	5,61	8,43	7,93
	7,68	7,51	5,84	5,74	8,42	7,82
	7,62	7,50	5,88	5,80	8,48	7,92

Die Werthe für die einzelnen Stäbe zeigen eine genügende Uebereinstimmung, und man wird daher, statt sie einzeln zu behandeln, die Mittelwerthe betrachten können, welche sich aus ihnen ergeben. Diese Mittelwerthe finden sich in der folgenden Tabelle 4, ihnen sind hinzugefügt die zugehörigen Momente der Volumeneinheit m und die Werthe k , für eine verschwindende magnetisirende Kraft, welch letztere berechnet sind mit Hülfe der Formel:

$$k = k_0 + am;$$

die Coëfficienten a finden sich in der letzten Columne der Tabelle.

Tabelle 4.

Sorte I.

	k_v	m_v	k_h	m_h	k_0	a
1.	6,76	22,47	6,45	11,20	6,14	0,027
2.	6,61	22,47	6,34	11,26	6,07	0,024
3.	6,75	23,23	6,45	11,58	6,15	0,026
4.	4,54	16,01	4,35	7,93	4,16	0,023
5.	7,56	26,50	7,38	18,37	7,11	0,017
6.	7,69	27,03	7,46	13,65	7,23	0,017
7.	7,69	26,97	7,51	13,73	7,32	0,013
8.	7,72	27,26	7,44	13,60	7,15	0,021
9.	7,60	26,90	7,38	13,60	7,16	0,017

Sorte II.

	k_v	m_v	k_h	m_h	k_0	a
1.	5,62	18,99	5,42	9,56	5,22	0,021
2.	5,38	18,52	5,17	9,27	4,96	0,023
3.	5,31	18,52	5,11	9,27	4,91	0,022
4.	5,60	19,64	5,43	9,92	5,26	0,018
5.	7,60	26,50	7,32	13,30	7,08	0,021
6.	7,53	26,48	7,24	13,24	6,96	0,022
7.	5,83	20,69	5,71	10,54	5,58	0,012
8.	6,02	21,42	5,89	10,90	5,75	0,013
9.	5,91	21,09	5,73	10,65	5,55	0,017

Sorte III.

	k_v	m_v	k_h	m_h	k_0	a
1.	6,14	20,55	5,93	10,33	5,72	0,020
2.	6,08	20,69	5,87	10,43	5,66	0,020
3.	6,02	20,84	5,78	10,54	5,53	0,024
4.	6,28	21,89	5,99	10,88	5,70	0,026
5.	6,66	23,34	6,30	11,46	5,95	0,031
6.	6,89	24,25	6,58	12,07	6,27	0,025
7.	8,37	29,44	8,07	14,82	7,77	0,020
8.	8,45	29,84	8,06	14,81	7,67	0,026
9.	8,46	29,95	7,92	14,62	7,41	0,035

Nachdem diese Bestimmungen ausgeführt waren, wurden sämmtliche Stäbe gehärtet; dabei haben sie sich fast alle

ein wenig gekrümmmt, auch haben sich, wie eine Vergleichung von Tabelle 1 und 2 zeigt, die Volumina geändert, da diese Aenderungen aber nur gering waren, so habe ich trotzdem dieselben Werthe von P benutzt wie früher, die Resultate dürften durch den hieraus entspringenden Fehler nicht wesentlich beeinträchtigt werden.

Wie schon erwähnt, wurde noch im September 1881 eine Reihe von Beobachtungen mit den Stäben I in gehärtetem Zustande ausgeführt, indem dieselben der Wirkung der verticalen Componente des Erdmagnetismus ausgesetzt wurden. Dabei zeigte sich, dass für diese Cylinder die Differenz der Ausschläge des Galvanometers, wenn der Inductor mit, oder wenn er ohne eingeschobenen Stahlstab gedreht wurde, so bedeutend gegen früher abgenommen hatte, dass die mit den Cylindern 7, 8, 9 angestellten Versuche verhältnissmässig wenig zuverlässige Resultate lieferten, daher wurde auf eine Bestimmung der Magnetisirungsfunktion für diese Stäbe verzichtet. Aus demselben Grunde wurde von einer Bestimmung von k_h abgesehen. Die Beobachtungen lieferten folgende Resultate.

Tabelle 5.
Sorte I.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
k_v	2,29	2,20	2,28	3,19	2,16	2,32
	2,25	2,21	2,25	3,04	2,19	2,26
	2,29	2,23	2,25	3,18	2,18	2,32
	2,21	2,20	2,20	3,13	2,13	2,27
Mittel	2,26	2,21	2,25	3,13	2,16	2,29
m_y	7,95	7,84	8,02	11,15	7,77	8,24

Die Untersuchungen ruhten sodann bis Januar 1882, wo sie wieder aufgenommen und in den beiden folgenden Monaten zu Ende geführt wurden. Das Verhältniss der inducirenden Kräfte betrug $T:V = 1,9057:3,2268$. Um zu prüfen, ob die Stäbe sich in der Zwischenzeit geändert hätten, und wie gross sich der Einfluss in der Temperaturverschiedenheit zeigte, wurden zunächst die Beobachtungen mit I wiederholt und sodann auch II und III im gehärteten Zu-

zeichnung
a diese
trotzdem
resultate
er nicht
er 1881
gehär-
ung der
wurden.
Differenz der
zeit, oder
wurde, so
mit den
ssmässig
auf eine
äbe ver-
immung
ende Re-

stande dem Versuche unterworfen. Ebenso wenig wie die Stäbe der Sorte I erlaubten die der Sorte II eine genaue Bestimmung von k_h ; bei III zeigten sich dagegen keinerlei Schwierigkeiten. Die gewonnenen Resultate sind in den folgenden Tabellen verzeichnet.

Tabelle 6.
 k_v für I und II.

	I	II		I	II		I	II
1.	2,15	2,28	3.	2,17	2,37	5.	2,09	2,36
	2,19	2,31		2,19	2,39		1,95	2,34
	2,17	2,26		2,20	2,35		2,10	2,35
	2,25	2,25		2,17	2,39		2,10	2,36
2.	2,08	2,51	4.	3,07	4,25	6.	2,20	2,24
	2,15	2,45		3,05	4,19		2,21	2,20
	2,12	2,48		3,09	4,13		2,19	2,16
	2,14	2,46		3,09	4,15		2,21	2,19

Tabelle 6_a.
Sorte III.

	k_v	k_h		k_v	k_h		k_v	k_h
1.	8,83	8,69	3.	9,26	9,53	5.	12,19	12,16
	8,82	8,85		9,51	9,33		12,71	12,42
	8,96	8,80		9,90	9,65		12,74	12,26
	9,11	9,01		9,73	9,49		13,05	12,50
2.	9,70	9,51	4.	10,67	10,55	6.	12,14	11,91
	10,15	9,71		10,29	10,29		12,70	11,72
	10,22	9,61		10,58	10,21		12,57	11,94
	9,96	9,82		10,72	10,38		12,30	11,68

Die aus diesen Beobachtungen resultirenden Mittelwerthe sind in Tabelle 7 für I und II mit den zugehörigen Werthen von m zusammengestellt; die hier angegebenen Werthe für I gelten für eine Temperatur von $4,5^\circ$, während die in Tab. 5 mitgetheilten sich auf 18° beziehen. In Tabelle 7_a sind die Werthe von k_v und k_h für die Sorte III angegeben und ihnen die nach der Formel auf p. 243 berechneten Werthe von k_o und dem Factor a hinzugefügt.

Tabelle 7.

	Sorte I		Sorte II	
	k_v	m_v	k_v	m_v
1.	2,19	6,84	2,28	7,13
2.	2,12	6,71	2,48	7,81
3.	2,18	6,91	2,37	7,52
4.	3,08	9,78	4,18	13,13
5.	2,06	6,58	2,35	7,49
6.	2,20	7,03	2,20	7,00

Tabelle 7a.

Sorte III.

	k_v	m_v	k_h	m_h	k_0	α
1.	8,93	25,62	8,84	15,00	8,71	0,008
2.	10,01	29,17	9,66	16,69	9,19	0,028
3.	9,60	28,75	9,50	16,71	9,36	0,008
4.	10,57	31,85	10,36	18,47	10,07	0,016
5.	12,67	38,27	12,33	22,03	11,87	0,021
6.	12,43	37,97	11,81	21,36	11,01	0,037

Die bisher mitgetheilten Tabellen zeigen, dass auch für Stahl folgende Sätze gelten:

1. Die Magnetisirungsfunktion hat für eine verschwindende magnetisirende Kraft einen positiven Werth (Tab. 4 und 7a)¹⁾.
2. Die Magnetisirungsfunktion wächst anfangs mit der magnetisirenden Kraft (Tab. 3, 4, 6a, 7a).
3. Die Magnetisirungsfunktion für schwache magnetisirende Kräfte wächst mit der Temperatur (Tab. 5, 7)²⁾. Eine Aenderung der Structurverhältnisse der Stahlsorte I in der Zeit eines halben Jahres ist anzunehmen nicht nothwendig. Andererseits reicht die Differenz der Werthe von k für $4,5^\circ$ und 18° nicht aus zur Erklärung der Differenzen $k_v - k_h$, auch wenn man annehmen wollte, dass alle k_h bei niedrigeren Temperaturen bestimmt wären als die zugehörigen k_v , was allerdings nicht der Fall ist.
4. Die Sorten I und II zeigen bei zunehmender Härte eine Abnahme des Werthes der Magnetisi-

1) Baur, l. c. p. 399. Riecke, l. c. p. 497. Ruths, l. c. p. 15.

2) Baur, l. c. p. 403. Wassmuth, Beibl. 5. p. 66. 1881.

rungsfuction; diese Abnahme ist um so grösser, je dünner der Stab ist, was vielleicht darauf hindeutet, dass die Härtung bei den Cylindern von 4 mm Durchmesser besser gelungen ist als bei denen von 5 mm Durchmesser. Die Sorte III zeigt das entgegengesetzte Verhalten.

Wollte man annehmen, dass die Stäbe III durch das Glühen und plötzliche Ablöschen in einen weicheren Zustand gelangt wären, so wäre es doch wahrscheinlich, dass dieses bei den Stäben 5 und 6, da sie beim Eintauchen in Wasser wegen ihres kleineren Durchmessers schneller erkalten als die übrigen, weniger der Fall wäre als bei 1, 2, 3, 4. Es würden also diese beiden Cylinder nach dem Härteten weniger von ihrem ursprünglichen Zustande abweichen als die übrigen. Da das magnetische Verhalten aber ganz entschieden hiergegen spricht, so glaube ich eher behaupten zu sollen, dass nicht bei allen Stahlsorten die Magnetisirungsfuction abnimmt, wenn die Härte steigt. Auch insofern zeigte III ein von I und II abweichendes Verhalten, als die Stäbe dieser Sorte einen verhältnismässig starken permanenten Magnetismus angenommen hatten, während sämmtliche Stäbe denselben Bedingungen ausgesetzt waren; sie lagen, wenn eben nicht mit ihnen beobachtet wurde, neben einander in einem hölzernen Kasten nahezu senkrecht zum magnetischen Meridian.

Die Tabelle I zeigt, dass die von dem Axenverhältnisse der Cylinder abhängige Constante P für einige Cylinder der verschiedenen Sorten denselben Werth hat, man wird daher diese Stäbe zu einer Prüfung des Thomson'schen Satzes benutzen können, nach welchem das von denselben Kräften in der Gewichtseinheit ähnlich geformter Stäbe inducire magnetischen Moment dasselbe sein soll.¹⁾

Bezeichnet man dieses Moment mit μ , so ist:

$$\mu = \frac{m}{s}.$$

Die Zusammenstellung der bezüglichen Werthe liefert nun folgende Tabellen:

1) Wied. Galv. (2.) 1. p. 418. 1874.

Tabelle 8.
Weicher Stahl.

	I	II	III			I	II	III
μ_v	2.	2,91	2,88	—	μ_h	2.	1,45	1,19
	3.	2,99	2,88	2,67		3.	1,49	1,19
	4.	2,05	2,53	—		4.	1,01	1,28
	5.	—	3,47	3,00		5.	—	1,74
	9.	3,49	2,79	3,83		9.	1,76	1,79

Tabelle 9.
Harter Stahl.

	I	II	III
μ_v	2.	0,87	1,01
	3.	0,90	0,97
	4.	1,26	1,69
	5.	—	0,99
			4,90

Daraus ziehen wir das Resultat:

5. Der Thomson'sche Satz gilt nur für Eisen¹⁾, nicht aber für Stahl, weder für weichen, noch für harten.

Will man auch die verschiedenen Stäbe derselben Sorte untereinander vergleichen, so muss man sich dabei, wie ein Blick auf obige Tabellen zeigt, auf die Cylinder von gleichem Durchmesser beschränken²⁾, dabei ist I 4 von vorn herein auszuschliessen, dieser Cylinder ist sicher von einer ganz anderen Stahlsorte. Es zeigt sich dann, dass die Magnetisirungsfunktion für zusammengehörende Stäbe nahezu constant, also vom Axenverhältnisse unabhängig ist. Zur Erklärung der Verschiedenheiten von k für Stäbe von verschiedenem Durchmesser wird man annehmen müssen, dass die Structurverhältnisse in den Oberflächenschichten andere sind als im inneren Kern, und dass diese Verschiedenheit bei verschiedenen dicken Stäben verschieden entwickelt ist, während man sie bei gleich dicken Cylinderen als gleich annehmen darf. Aus diesem Grunde wurde darauf verzichtet, den Einfluss zu prüfen, welchen die Abweichung der cylin-

1) Ruths, l. c. p. 11.

2) Strouhal u. Barus: Ueber den Einfluss der Härte des Stahls auf dessen Magnetisirbarkeit. Würzburg 1882.

drischen Form der benutzten Stäbe von der ellipsoidischen hat, die ja der Theorie zu Grunde liegt, indem etwa durch Abfeilen einem der Stäbe möglichst genau die Form eines Rotationsellipsoides gegeben, und dann eine neue Bestimmung der Magnetisirungsfunktion vorgenommen wäre. Es war vorzusehen, dass die Abweichung zwischen den Werthen von k vor und nach dem Abfeilen viel bedeutender ausfallen würde, als die Verschiedenheit der Formen sie bedingte.

Der oben an zweiter Stelle angeführte Satz steht in Widerspruch mit dem Resultate, zu dem Fromme (l. c.) durch seine Beobachtungen geführt wurde: k nimmt ab mit wachsender magnetisirender Kraft; k soll von einem grossen Werthe bei wachsender magnetisirender Kraft erst rasch, dann langsamer zu einem Minimum herabsinken. Da sich die Stahl-ellipsoide, mit denen Fromme experimentirte, im hiesigen physikalischen Institute noch vorfanden, so habe ich mit den gestrecktesten derselben die Bestimmung der Magnetisirungsfunktion wiederholt und dabei die in den nachfolgenden Tabellen niedergelegten Werthe erhalten. Die Bezeichnung der Ellipsoide ist die von Fromme. Durch die zufällige Annäherung eines grossen Stabmagnets war das Verhältniss der horizontalen zur verticalen Componente der erdmagnetischen Kraft gegen die früheren Beobachtungen etwas verändert, es ergab sich $T:V = 1,717:3,096$.

Tabelle 10.

Ellipsoid	I		II		Ellipsoid	I		II	
	4	5	4	5		4	5	4	5
k_g	14,65	15,02	8,74	7,34	k_h	10,26	9,17	7,48	6,72
	13,73	14,89	8,80	7,51		10,29	9,41	7,44	6,82
	14,63	15,19	8,55	7,33		10,01	8,92	7,25	6,56
	14,29	15,17	8,78	7,51		10,31	9,03	7,32	6,74

Die aus dieser Tabelle resultirenden Mittelwerthe stelle ich mit den entsprechenden Momenten der Volumeneinheit zusammen und füge den Werth der Magnetisirungsfunktion für eine verschwindende magnetisirende Kraft als fernere Stütze des Satzes 1 p. 246 bei, außerdem habe ich in die folgende Tabelle noch die Werthe der Function γ (cf. p. 238)

aufgenommen, das ist das magnetische Moment eines ähnlich gestalteten Körpers vom Volumen Eins, dividirt durch die magnetisirende Kraft, es muss diese Function also mit der Excentricität wachsen; je grösser das Axenverhältniss ist, desto mehr nähert sich der Werth von γ dem von k , mit dem er bei sehr starker Streckung des Cylinders zusammenfällt.

Tabelle 11.

Ellipsoid	I		II		Ellipsoid	I		II	
	4	5	4	5		4	5	4	5
k_v	14,32	15,06	8,72	7,42	γ_v	2,02	3,06	1,87	2,52
m_v	6,25	9,47	5,79	7,80	γ_h	1,90	2,70	1,80	2,43
k_h	10,22	9,13	7,37	6,71	γ_o	1,79	2,36	1,72	2,33
m_h	3,28	4,64	3,09	4,17	α	0,036	0,074	0,026	0,024
k_o	5,68	3,44	5,84	5,88					
a	1,384	1,228	0,499	0,197					

Diese Werthe stimmen vollkommen mit den Resultaten überein, welche Fromme vor der Reparatur seines Inductors gefunden hat, und bestätigen den Satz 2 p. 241. In dem ausgeglühten Zustande, in welchem sich die Ellipsoide befanden, hat Fromme leider nur die Magnetisirungsfunktion unter Einfluss der verticalen Componente für I bestimmt und gefunden: I 4, $k = 16,22$ I 5, $k = 11,37$.

Vergleicht man diese Werthe mit den von mir gefundenen, so ergibt sich, dass die Ellipsoide sich jetzt in einem ganz anderen Zustande befinden wie vor sieben Jahren, als Fromme mit ihnen beobachtete. Heute verhalten sie sich mit Beziehung auf die Aenderung der Magnetisirungsfunktion bei wachsender magnetisirender Kraft, wie Eisen und die von mir untersuchten Stahlsorten. Damals war allerdings die Windungsfläche des Inductors nicht eben sehr genau bekannt¹⁾, aber der hierher rührende Fehler ist nicht im Stande die Abweichungen zu erklären, welche zwischen Fromme's Beobachtungen und den meinigen bestehen.

Um dann zu untersuchen, bei welchen inducirenden Kräften zuerst remanenter Magnetismus auftrete, hat Fromme

1) Riecke l. c. p. 495.

die Ellipsoide allmählich aufsteigenden galvanischen Kräften unterworfen, die Werthe, welche er dabei für k erhielt, hat er nicht discutirt, weil er sie für zu wenig genau hielt. Die auf diesem Wege gewonnenen Grössen sind für gleiche magnetisirende Kräfte zum Theil bedeutend kleiner als die früher bestimmten. Mag nun auch die Genauigkeit dieser Werthe keine grosse sein, so wird man doch die miteinander vergleichen dürfen, welche denselben Ellipsoiden zukommen. Für den Bereich der hier in Betracht kommenden Kräfte theilt Fromme¹⁾ folgende Werthe mit:

	f	k		f	k		f	k		f	k
I 3	1,739	6,86	II 3	2,427	4,77	I 5	1,670	8,70	II 5	1,724	5,23
	2,411	7,26		3,810	5,13		2,373	7,75		2,396	5,15
	3,803	8,30		—	—		2,636	7,71		2,651	5,17
4	1,731	5,94	4	1,731	4,31	3,872	7,79	—	3,857	5,16	—
	2,342	6,96		2,388	3,81		—	—		—	—
	3,865	7,40		3,857	6,50		—	—		—	—

Es sprechen also I 3, 4 und II 3 für den Satz 2 p. 241, I 5 und II 4 dagegen treten für Fromme's Ansicht ein, II 5 lässt mit Rücksicht auf die erwähnte Ungenauigkeit der Werthe die Frage unentschieden.

Ueberblicke ich alle vorliegenden Beobachtungen, so glaube ich zur Aufstellung des erwähnten Satzes 2 vollberechtigt zu sein. Es bleibt zwar die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass für gewisse Stahlsorten die Magnetisirungsfunktion schon bei sehr schwachen magnetisirenden Kräften mit wachsender Kraft abnimmt. Nach den bisherigen Beobachtungen aber sind diese Stahlsorten, vielleicht besser diese vorübergehenden Zustände von Stahlsorten, selten.

4. Die Magnetisirungsfunktion von Nickel.

Nach ganz derselben Methode wie bei den Stahlcylindern habe ich auch die Magnetisirungsfunktion eines chemisch reinen Nickeldrahtes, den ich der Güte des verstorbenen Geheimrath Wöhler verdanke, zu bestimmen mich bemüht. Der Draht hatte eine Länge von 560,94 mm und einen Durchmesser von 0,504 mm.

1) Fromme, l. c. p. 408 u. 409.

Die Beobachtungen waren sehr schwierig, da die Differenzen zwischen den Galvanometerabweichungen, wenn der Inductor mit, und wenn er ohne eingeschobenen Draht gedreht wurde, bei höchster Empfindlichkeit des Galvanometers und bei inducirender verticaler Componente der erdmagnetischen Kraft, noch nicht ganz einen Scalentheil betrugten. Es ist demnach der durch die Ungenauigkeit in der Galvanometerbeobachtung bedingte Fehler hier ein verhältnissmässig grosser, und man muss daher die Bestimmung häufiger wiederholen, wenn man ein einigermassen genaues Endresultat erzielen will. Ich habe unter Einfluss der Wirkung der verticalen Componente des Erdmagnetismus, $V = 3,096$, bei einer Temperatur von 14° C. folgende zehn Werthe für k bestimmt:

2,71	1,25	2,27	2,24	1,59
2,76	2,15	1,97	1,98	2,97.

Daraus berechne ich, indem ich die einzelnen Werthe nach Maassgabe der bei ihnen begangenen Fehler in der Galvanometerbeobachtung berücksichtige, die Magnetisirungsfunktion des Nickels zu $k = 2,24$ für eine magnetisirende Kraft $f = 3,096$ mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,03$ oder $1,3\%$.

Es ist vielleicht nicht uninteressant, diesen Werth mit denjenigen zu vergleichen, welche Rowland bestimmt hat, indem er mit aus Nickel gegossenen Ringen von kreisförmigem Querschnitt unter Einwirkung stärkerer magnetisirender Kräfte arbeitete. Nehmen wir an, dass die Temperatur, bei welcher die in Rowland's erster Abhandlung¹⁾ mitgetheilten Werthe gewonnen wurden, etwa zwischen 12 bis 15° lag, so können wir dieselben mit den in der zweiten Abhandlung²⁾ gegebenen zusammenstellen. Wir berücksichtigen nur die bei den schwächsten Kräften erhaltenen Resultate und bekommen:

1) „Cast Nickel, normal“	2) „Cast Nickel, normal 15° “	3) „Cast Nickel, magnetic., 12° “			
f	k	f	k	f	k
18,01	3,69	12,84	4,10	—	—
36,49	5,10	26,85	6,35	23,25	4,18
44,32	6,69	45,14	13,06	47,69	12,91.

1) Rowland, Phil. Mag. (4.) 46. p. 153. Tab. VI. 1873.

2) Rowland, Phil. Mag. (4) 48. p. 327 u. 328. Tab. I u. II. 1874.

Dabei ist zu bemerken, dass die Resultate 1 nicht ganz so zuverlässig sind wie die übrigen, weil der benutzte Ring sich als ein wenig porös erwies. — Mit diesen Werthen scheint der oben für $f = 3,096$ angegebene, $k = 2,24$, wohl verträglich.

Göttingen, physikal. Inst., November 1882.

V. *Beiträge zur Geschichte der neueren dynamo-electrischen Maschinen mit einigen Bemerkungen über die Ermittelung des Wirkungsgrades electromagnetischer Motoren;*
von A. von Waltenhofen.

Aus den Sitzungsber. der k. böhm. Ges. der Wiss. (1882) im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.)

Nach einer geschichtlichen Einleitung über die Entwicklung der Electrotechnik von den folgenreichen Entdeckungen Oersted's und Davy's bis zum Zustandekommen der ersten für den Grossbetrieb geeigneten Dynamomaschine von Gramme wird hervorgehoben, dass die Herstellung solcher Maschinen, welche nicht nur sehr starke, sondern auch continuirliche Ströme liefern, auf eine glückliche Vereinigung von zwei vorausgegangenen wichtigen und sinnreichen Erfindungen zurückzuführen ist, nämlich auf das von Pacinotti herrührende Princip der continuirlichen Induction mittelst eines ringförmigen rotirenden Ankers und auf das von Werner Siemens herrührende Princip der dynamo-electrischen Stromerzeugung. Nach einer näheren sachlichen und geschichtlichen Besprechung dieser beiden Erfindungen (wobei der Verfasser auch auf seinen im 5. Bde. der 3. Auflage von Karmarsch und Heeren's technischem Wörterbuche erschienenen Artikel: „Licht, electrisches“ Bezug nimmt) geht derselbe auf den eigentlichen Gegenstand seiner Mittheilung über, nämlich auf die Frage: wann und von wem die vereinigte Anwendung dieser beiden Principien — also die Erzeugung von continuirlichen dynamoelectricischen Strömen — zuerst bewerkstelligt worden ist, und sagt darüber Folgendes.

Dass Gramme der erste war, welcher eine dynamo-electrische Maschine mit continuirlicher Induction gebaut hat, wobei er — unabhängig von Pacinotti — einen dem Pacinotti'schen Ringe ganz ähnlichen Ringanker zur Anwendung brachte, bleibt eine unbestrittene Thatsache.

Wenn es sich aber um die Frage handelt, wer zuerst continuirliche dynamoelectrische Ströme erzeugt hat, wer also der erste war, der die Principien von Siemens und Pacinotti in vereinigter Anwendung experimentell zur Ausführung brachte, so wird man nach den Aufklärungen, welche ich hierüber zu geben in der Lage bin, Prof. Pfaundler in Innsbruck die Priorität zuerkennen müssen.

Im Jahre 1867 hatte der Innsbrucker Mechaniker J. Kravogl seinen seither auch in weiteren Kreisen bekannt gewordenen electromagnetischen Motor zur Pariser Ausstellung gesendet.¹⁾ Aus der neuerdings in Müller-Pfaundler's Lehrbuch der Physik erschienenen Beschreibung desselben ist ersichtlich, dass der Erfinder bei demselben das Princip der Spiralanziehung auf einen beweglichen Eisenkern, welches Page in bekannter Weise zur Hervorbringung einer hin- und hergehenden Bewegung benutzt hatte, zur Erzeugung einer continuirlichen Rotationsbewegung angewendet hat, welche jedoch in der Art stattfindet, dass nicht der Eisenkern bei feststehenden Spulen sich bewegt, sondern vielmehr die in kreisförmiger Anordnung einen hohlen Ring bildenden Spulen um eine horizontale Axe kreisen, während ein in der Höhlung dieses Spulenkränzes gleitender Eisenkern (von der Form eines entsprechend gebogenen cylindrischen Stabes) in einer bestimmten Gleichgewichtslage verbleibt.²⁾ Die Stromzuleitung findet nämlich in der Art

1) Nach meinen damals ausgeführten Untersuchungen übertrifft dieser Motor an Wirkungsgrad alle anderen bisher diesfalls untersuchten electromagnetischen Motoren.

2) Man erhält eine Vorstellung vom Kravogl'schen Ringe, wenn man sich aus dem Spulenkränze des Gramme'schen Ringes $\frac{2}{3}$ vom ringförmigen Eisenkern fortgenommen und das übrig bleibende Drittel in der Höhlung des Spulenkränzes nicht feststeckend, sondern vielmehr mit

statt, dass von den sämmtlichen, den rotirenden Hohlring bildenden Spulen immer nur eine Gruppe von Spulen Strom bekommt, nämlich stets diejenigen Spulen, die gerade eine bestimmte Stellung seitwärts von der durch die Rotationsaxe gelegten Verticalebene passiren. Dadurch wird der in der Höhlung des Spulenkrandes gleitende Eisenkern aus seiner tiefsten Stellung, die er vermöge seines Gewichtes einzunehmen sucht, in die durchströmten Spulen hineingezogen und somit in einer gehobenen Stellung schwebend erhalten, wodurch eben die continuirliche Rotation des Spulenkrandes bedingt ist. Hierbei bleibt der Batteriestrom ununterbrochen gleichgerichtet und — sowie auch der Electromagnetismus des Eisenkerns — bei nicht allzulangsamem, gleichförmigem Gange des Motors nahezu constant.

Ueber diesen Motor berichtete mir Hr. Prof. Pfaundler (der eben damals mein Nachfolger an der Innsbrucker Universität geworden war) in einem Briefe vom 9. Nov. 1867, dass derselbe nicht mehr nach Innsbruck zurückkommen werde, und fügt dann folgende Worte bei: „Es ist mir aber leid, dass ich ihn“ (den Motor nämlich) „nicht mehr sehe; ich hätte noch gern den Versuch gemacht, mit demselben umgekehrt aus mechanischer Arbeit electrische Ströme, resp. auch electrisches Licht zu erzeugen. Ich wollte nämlich mit eingeschalteter Batterie das Rad durch stärkere Kraft

möglichst geringer Reibung gleitend gemacht denkt. Würde man ferner die inducirenden Magnete beseitigen und mittelst der Schleifcontacte einen Batteriestrom dem Ringe zuführen, so würde es durch entsprechende Verstellung der Schleifcontacte möglich sein, eine Differenzwirkung der beiden durchströmten Ringsegmente auf den gleitenden Eisenkern zu Stande zu bringen, welche eine Rotation des Ringes zur Folge hätte. Denkt man sich endlich noch die Stromzuleitung in der Art modifizirt, dass überhaupt nur ein Ringsegment Strom bekommt, und sonach die Gegenwirkung der übrigen Spulen entfällt, so wird der Ring mit viel grösserer Energie als vorhin rotiren müssen. Auf diese Art lässt sich auch ohne eine Zeichnung das Princip der Kravogl'schen Kraftmaschine aus dem Principe der allgemein bekannten Gramme'schen Inductionsmaschine ableiten. Hinsichtlich der Details (auf die es übrigens hier gar nicht ankommt) citieren wir außer Müller-Pfaundler's Lehrbuch und den dort angeführten Quellen noch den im Innsbrucker Gymnasialprogramm vom Jahre 1870 enthaltenen Aufsatz von Fr. Kiechl.

in entgegengesetzter Richtung drehen, dann die Batterie mittelst Nebenleitung zuerst theilweise und dann ganz ausschalten. Diese Idee, von Siemens in Poggendorff's Annalen auch ausgesprochen, liesse sich sicher auch auf Kravogl's Motor anwenden.“

Ungefähr zwei Jahre später (in einem vom 20. December 1869 datirten Briefe) benachrichtigte mich Pfaundler von der Vollendung eines zweiten, grösseren Motors, welchen Kravogl gebaut hatte, und nachdem er sich gegen eine Idee ausgesprochen hat, welche Kravogl dabei ausführen wollte, setzt er hinzu: „Eher scheint mir versuchenswerth, nach dem Vorschlage von Siemens die Anwendung des Apparates in der Art umzukehren, dass man mittelst desselben mechanische Arbeit in strömende Electricität verwandelt, d. h. aus dem Apparate einen „Electromotor“ im eigentlichen Sinne, d. h. einen Stromerzeuger zu machen.“

Bald darauf hat Pfaundler das von ihm beabsichtigte Experiment mit dem Kravogl'schen Motor (an welchem der Erfinder inzwischen noch Verbesserungsversuche machte) auch wirklich ausgeführt und mir davon in einem Briefe vom 11. Februar 1870 mit folgenden Worten Nachricht gegeben: „Das Siemens'sche Princip lässt sich in der That in Anwendung bringen. Man erhält durch Treiben mit der Hand ohne Batterie einen Strom in der Stärke wie von einem Bunsen'schen Elemente.“

Es unterliegt sonach wohl keinem Zweifel, dass Pfaundler schon vor Gramme continuirliche dynamoelectriche Ströme erzeugt hat, und dass er die Möglichkeit, solche Ströme mittelst der Kravogl'schen Ringmaschine zu erzeugen, noch in demselben Jahre (1867) ausgesprochen hat, in welchem die Siemens'sche Erfindung der dynamoelectricischen Maschinen in die Oeffentlichkeit gelangt war.

In den vorstehenden Mittheilungen ist von meinen mit dem Kravogl'schen Motor im Jahre 1867 vorgenommenen Untersuchungen die Rede gewesen. In manchen seither erschienenen Publicationen, worin diese oder ähnliche Untersuchungen des Wirkungsgrades electromagnetischer Motoren

besprochen werden, sind jedoch über dasjenige, was mein Verfahren mit älteren Methoden gemein hat, und worin es sich von denselben unterscheidet, unklare oder unrichtige Aussprüche enthalten.

Nachdem nun in neuerer Zeit der Betrieb electromagnetischer Maschinen — jetzt in der Form von Dynamomaschinen — durch Batterieströme — nämlich electrischer Accumulatoren — eine praktische Bedeutung gewonnen hat, dürfte die Klarstellung der angedeuteten Fragen nicht ohne Interesse sein.

Während Jacobi (1840) die ersten Grundlagen einer Theorie der electromagnetischen Maschinen geliefert hat, sind Grove (1844) Joule und Scoresby (1847) und W. Petrie (1851) als die ersten zu nennen, von welchen bestimmte Angaben über den Wirkungsgrad von electromagnetischen Motoren gemacht worden sind.¹⁾ Dabei sind die genannten Physiker von dem Grundsätze ausgegangen: die zur Unterhaltung einer Pferdekraft theoretisch erforderliche Zinkconsumtion mit derjenigen zu vergleichen, welche sich aus den beim untersuchten Motor vorgenommenen experimentellen Bestimmungen der Arbeitsleistung und des Zinkverbrauches, per Pferdekraft ergeben würde. Von all diesen Angaben können nur die von W. Petrie als auf verlässlichen Daten beruhend angesehen werden, da unter den Angaben der anderen vorgenannten Physiker so enorm hohe Wirkungsgrade vorkommen, dass die Unrichtigkeit der dabei zu Grunde gelegten Daten, nach den Kenntnissen, die wir heutzutage über die Leistungsfähigkeit der besten electromagnetischen Motoren besitzen, keinem Zweifel unterliegen kann. Auch ist W. Petrie der einzige, in dessen Mittheilungen ganz klar und ausdrücklich gesagt ist, dass

1) Jacobi hat sich damit nicht befasst, er sagt ja selbst hierüber: „Bei meinen zahlreichen Versuchen über die electromagnetischen Maschinen bin ich weit davon entfernt gewesen, die Menge von Zink, die aufgelöst werden muss, um eine Arbeitseinheit zu erzeugen, genauer oder auch nur annähernd bestimmen zu können und auch ernstlich zu wollen.“ Hierauf folgt eine Darlegung der Gründe, welche ihn davon abgehalten haben. (Krönig's Journ. 3. p. 399. 1851).

er auf die Abhängigkeit der der Gewichtseinheit Zink entsprechenden theoretischen Arbeit von der Beschaffenheit der Kette, in welcher die Zinkconsumtion stattfindet, gehörige Rücksicht genommen hat, also der einzige, der das soeben ausgesprochene Princip für die Berechnung der Wirkungsgrade genau präcisirt hat.

Dieses Princip, nämlich das Arbeitsäquivalent der in der stromgebenden Batterie stattfindenden chemischen Processe als disponible Arbeit anzusehen, ist es allein, was ich, jedoch in einer ganz veränderten, der neueren Wissenschaft entsprechenden Formulirung, beibehalten habe. Hingegen war mein experimentelles Verfahren von den früheren Methoden ganz verschieden.

Fürs erste sind die in den Angaben der vorgenannten Physiker vorkommenden Arbeitsleistungen durch Hebung von Gewichten an der Maschine direct in Fusspunden gemessen worden, während ich das Bremsdynamometer bei der Untersuchung electromagnetischer Motoren zuerst angewendet habe.

Zweitens wurde die Zinkconsumtion früher durchwegs direct durch Wägung der Zinkplatten vor und nach dem Versuche ermittelt, während ich anstatt dieses schwerfälligen und umständlichen Verfahrens die Strommessung mittelst der Tangentenbussole ausgeführt habe, um aus dem Producte des Arbeitsstromes mit der bekannten electromotorischen Kraft der Batterie die Stromarbeit in Meterkilogrammen pro Secunde zu berechnen und aus der Vergleichung der so ermittelten disponiblen Arbeit mit der mittelst des Bremsdynamometers gemessenen Arbeit den Wirkungsgrad der untersuchten electromagnetischen Maschine abzuleiten.

Die theoretische Begründung dieses Verfahrens, welche ich seinerzeit gegeben habe, folgt auch aus den Formeln, welche Clausius in einer Notiz über die Beziehung zwischen der chemischen Action in einer Volta'schen Säule und den durch den Strom hervorgebrachten Wirkungen mitgetheilt hat.¹⁾ Ist nämlich J der Batteriestrom bei eingeschaltetem,

1) Clausius, Mechan. Wärmetheorie, 2. p. 151.

aber stillstehendem Motor („Ruhestrom“) und $J - i$ der Batteriestrom während der Bewegung des Motors („Arbeitsstrom“), also i der durch die Bewegung des Motors inducire Gegenstrom, und bedeutet λ den Gesamtwiderstand des Stromkreises, so besteht die Gleichung:

$$J\lambda(J-i) = i\lambda(J-i) + (J-i)^2\lambda.$$

In dieser Gleichung bedeutet der erste Ausdruck die von der Batterie zum Betriebe des Motors abgegebene Stromarbeit oder disponibile Arbeit D , der zweite die in der Maschine geleistete mechanische Arbeit, aus Nutzarbeit N und Reibungsarbeit R bestehend, und der dritte die im Stromkreise als Wärme auftretende Stromarbeit W . Der Wirkungsgrad ist also $N:D$. Zur Ermittlung von D dient nun bei meinem Verfahren die Messung des Arbeitsstromes $J - i$ mittelst der Tangentenbussole, während $J\lambda$ die electromotorische Kraft im Stromkreise bei stillstehendem Motor, d. h. die bekannte electromotorische Kraft der Batterie ist.

Eine sehr einfache Ableitung der vorstehenden Formeln ergibt sich, wie ich gezeigt habe, aus der Betrachtung der Rotation eines Magnetpoles um einen Stromleiter.

VI. Ueber die Zähigkeit von Salzlösungen; von Julius Wagner.

(Hierzu Taf. III Fig. 1—13).

In neuerer Zeit hat die Frage nach der Constitution der Lösungen eine hervorragende Bedeutung gewonnen; man hat deshalb die Eigenschaften der Lösungen in ausgedehntem Maasse studirt. Ein besonderes Interesse gewährt von diesen die Zähigkeit, theils wegen des Parallelismus, welcher zwischen ihr und dem Leitungsvermögen für den electrischen Strom zu bestehen scheint, dann aber auch wegen des starken Einflusses, den die Dissociation einer Lösung auf die Grösse der erwähnten Constanten ausübt.

Die bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand

beziehen sich zumeist auf organische Körper, so besonders die Arbeiten von Rellstab, sowie von Pribram und Handl; für anorganische Flüssigkeiten sind mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs Bestimmungen der Zähigkeit kaum ausgeführt worden. Wohl ist dies der Fall für Salzlösungen; die von Sprung, Hübener, Slotte und anderen untersuchten Salze sind aber — mit Ausnahme des Zinksulfates — ausschliesslich Verbindungen der leichten Metalle.

Ich habe deshalb, auf Veranlassung der Herren Prof. G. und E. Wiedemann, die Zähigkeit für die Sulfate, Chloride und Nitrate der zweiwerthigen schweren Metalle bestimmt und daran die Untersuchung der Nitrate der alkalischen Erden angeschlossen.

Zur Ermittelung der Zähigkeit kann man sich zweier Methoden bedienen; man kann ihre Grösse berechnen aus der Abnahme der Amplitude einer horizontal schwingenden Scheibe, welche durch die Torsionskraft des Drahtes, an welchem sie in ihrem Mittelpunkte befestigt ist, in Schwingungen versetzt ist, oder auch aus der Zeit, während welcher ein gegebenes Volumen ein Capillarrohr von bekannten Dimensionen durchfliest.

Ich habe mich der letzteren Methode, der Ausflussmethode bedient.

Für die Beziehung zwischen der Zähigkeit und den Dimensionen des Apparates hat Hr. Hagenbach¹⁾ folgenden Ausdruck entwickelt:

$$Z = \frac{\pi}{8W} \cdot t \cdot \frac{P \cdot H \cdot R^4}{L}$$

Hierin bedeutet Z die Zähigkeit, t die beobachtete Zeit, H die Höhe der Flüssigkeitssäule, unter deren Druck der Ausfluss vor sich geht, P das Gewicht der Volumeneinheit der Druckflüssigkeit, W das ausgeflossene Flüssigkeitsvolumen, R und L den Radius, resp. die Länge des Capillarrohres.

Diese Formel gilt aber nur unter der nicht strengen Voraussetzung, dass der Ausfluss mit unendlich kleiner Geschwindigkeit vor sich geht. Da aber ein Theil der Druckhöhe H , den man dann als Geschwindigkeitshöhe H' be-

1) Hagenbach, Pogg. Ann. 109, p. 385. 1856.

anders
ndl;
des
aus-
agen;
nter-
es —

Prof.
ulfate,
talle
alka-

weier
aus
nden
wel-
ngen
a ge-
men-

fluss-

den
lgen-

t, H
Aus-
t der
men,
es.
ngen
Ge-
ruck-
' be-

zeichnet, verwendet wird, um der Flüssigkeit eine Geschwindigkeit zu ertheilen, so bedarf der obige Ausdruck einer Correction. Dieselbe ist ebenfalls von Hrn. Hagenbach berechnet, man erhält dann für Z den Werth:

$$Z = \frac{\pi}{8W} t \frac{P \cdot H \cdot R^4}{L} - \frac{W \cdot s \cdot P \cdot 1}{2 \cdot \frac{1}{3} \pi g L \cdot t},$$

die Grössen Z , W , P , H , R , L haben dieselbe Bedeutung wie in dem ersten Ausdruck, s ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit, g die Beschleunigung durch die Schwerkraft.

Ehe ich meine Versuchsergebnisse mittheile, sei es mir gestattet, einige Worte über die Versuchsanordnung der Hrn. Pribram und Handl¹⁾ zu sagen und zu begründen, weshalb ich mich nicht ihres Apparates bedient habe.

Der Apparat, den dieselben zu ihren Beobachtungen benutzten, besteht aus einem horizontalen Capillarrohr, an welches sich in derselben Geraden beiderseitig weitere Röhren ansetzen. Die eine derselben ist durch Einschnürrungen in drei Cylinder getheilt; für den Inhalt eines jeden derselben wird bei einem einzelnen Versuche die Ausflusszeit bestimmt. Nach drei Versuchen wird die Flüssigkeit durch das Capillarrohr in umgekehrter Richtung gepresst; eine geeignete Anordnung gestattet die Umkehr der Druckrichtung.

Diese Möglichkeit der Rückführung hat nach ihren Urhebern den Vorzug, dass, wenn die Röhre einmal gefüllt ist, Unreinigkeiten nicht mehr in dieselbe gelangen können. Da aber die Einbringung von Staubtheilchen kaum ganz zu vermeiden ist, so erscheint dieser Vorzug eher als ein Nachtheil. Entweder beeinflussen die Theilchen alle Versuche, oder sie werden bei einer Zurückführung der Flüssigkeit entfernt und üben dann einen Einfluss nur bei einigen Versuchen aus, ein Umstand, der die Genauigkeit der Resultate sehr beeinflussen kann.

Ein weiterer Uebelstand des Apparates von Pribram und Handl ist in der cylindrischen Form des die Flüssigkeit aufnehmenden Theiles bedingt. Bei gleichem Inhalte ist die Oberfläche einer Kugel kleiner als die eines Cylinders, an der Wandung des cylindrischen Gefäßes bleibt also eine

1) Pribram u. Handl, Wien. Ber. 78. II. 1878.

grössere Flüssigkeitsmenge haften, und dadurch vermindert sich die Ausflusszeit in höherem Grade, als wenn man eine Kugel anwendet.

Meine Versuche sind mit dem von Hrn. G. Wiedemann¹⁾ angegebenen und von Hrn. Sprung²⁾ modifizirten Apparate ausgeführt; ich verweise deshalb, sowie wegen der Details der Untersuchung auf die Abhandlungen von Sprung²⁾ und Slotte³⁾ und führe nur zwei kleine Modificationen an. Es wurde nämlich das Capillarrohr mit den anderen Theilen des Apparates starr verbunden und in die Ausflussöffnung ein Stopfen eingeschliffen. Letzterer gab eine weitere Gewähr gegen das Eindringen von Staubtheilchen und verhinderte ausserdem das Zurückfliessen durch das Capillarrohr in der Zeit zwischen zwei Versuchen, wodurch sonst Unreinigkeiten demselben zugeführt wurden.

Die Dimensionen meines Apparates waren die folgenden:

$$\begin{aligned} L &= 31,955 \text{ cm}, & H &= 164,5 \text{ cm}, \\ R &= 0,030\,166 \text{ cm}, & g &= 980,9 \text{ cm}, \\ W &= 28,207 \text{ ccm}, & P &= 1\,000\,000 \text{ g}. \end{aligned}$$

Sämmtliche Salze wurden, wenn sie käuflich rein zu erhalten waren, und ihre Reinheit bei einer qualitativen Analyse sich bestätigte nach einmaligem Umkristallisiren verwendet. Im anderen Falle — und dies war die Regel — wurden reine kohlensaure Salze dargestellt und dieselben in reiner Säure unter Verhütung und Entfernung eines jeden Ueberschusses der letzteren aufgelöst. Nur die Kobaltsalze wurden etwas nickelhaltig verwendet; die geringe Menge Nickel konnte auf die Versuche nicht von grossem Einflusse sein.

Der Prozentgehalt wurde durch quantitative Analysen bestimmt; es wird bei jedem Salze die eingeschlagene Methode angegeben werden.

Das spec. Gewicht der Lösungen wurde bei Zimmertemperatur — es genügte dies für die Anbringung der betreffenden Correctionen — bestimmt, und zwar mittelst

1) Wiedemann, Pogg. Ann. **99**. p. 221. 1856.

2) Sprung, Pogg. Ann. **159**. p. 1. 1876.

3) Slotte, Wied. Ann. **14**. p. 13. 1881.

eindert
eine
ede-
irten
n der
ing²)
n an.
teilen
nung
Ge-
rhin-
rohr
nrei-
nden:

u er-
Ana-
ver-
el —
en in
ieden
salze
länge
Ein-

lysen
hode

mér-
der
ittelst

eines Pyknometers nach Sprengel in der ihm von Geissler gegebenen Modification; der kleine Apparat erwies sich als äusserst geeignet zur schnellen und sicheren Ermittelung der Dichte.

Meine Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. In der ersten Columnne findet sich die Versuchstemperatur T , t bedeutet die beobachtete, t' die der Zähigkeit proportionale „corrigirte“ Ausflusszeit, d. h. diejenige Zeit, in welcher der Ausfluss mit unendlich kleiner Geschwindigkeit vor sich gehen würde. Z ist die specifische Zähigkeit, also die absolute dividirt durch die Zähigkeit des Wassers bei 0° .

Die Tabellen I und II sollen einen Maassstab abgeben für die Beurtheilung der erlangten Genauigkeit. Tabelle I enthält die Beobachtungen für Wasser, Tabelle II eine Zusammenstellung der von mir für diese Flüssigkeit gefundenen Werthe mit den von anderen Beobachtern herrührenden.

Tabelle I.

T	Die einzelnen Beobachtungen t				das Mittel t	t'	z
15°	200,0	201,0	201,5	201,5	201,0	199,1	63,9
20	186,5	187,0	186,5	186,0	186,5	175,3	56,2
25	158,3	159,5	159,9	158,6	159,1	156,7	50,3
30	140,6	142,5	142,5	141,8	141,7	138,9	44,6
35	127,3	129,5	128,5	129,7	128,7	125,7	40,3
40	117,5	118,0	119,0	117,0	117,8	114,2	36,7
45	111,0	111,0	112,5	110,7	111,3	107,9	34,5
50	103,0	108,0	102,5	108,3	102,9	99,0	31,7

Tabelle II.

Specifische Zähigkeit nach						
T	Poiseuille	Graham I	Graham II	Rellstab	Sprung	Wagner
0°	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
5	85,2	84,4	84,8	85,3	84,9	—
10	73,5	73,6	72,9	73,5	73,2	—
15	64,3	63,5	63,7	63,0	63,9	63,9
20	56,7	56,0	56,0	55,5	56,2	56,2
25	—	49,5	50,5	48,7	50,5	50,3
30	45,2	44,7	45,0	45,0	45,2	44,6
35	—	40,2	41,1	40,0	40,8	40,3
40	37,0	36,8	37,0	37,2	37,0	36,7
45	—	33,9	33,9	34,5	34,0	34,5
50	30,8	31,1	31,0	31,2	31,3	31,7

Bariumnitrat.

5,24% Ba(NO₃)₂ s = 1,0507.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	211,1	208,9	68,06	15°	192,7	190,4	62,01
25	169,2	166,5	54,24	25	159,8	157,0	51,14
35	138,8	135,5	44,14	35	133,5	130,1	42,37
45	114,7	110,6	36,86	45	110,9	106,9	34,82

In der Lösung wurde das Barium als Bariumsulfat bestimmt.

Salzsäure.

23,045% HCl s = 1,1198.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	283,9	282,2	91,84	15°	247,5	245,6	79,98
25	238,3	236,5	76,92	25	206,7	204,4	66,54
35	204,8	202,4	65,92	35	176,0	173,3	56,37
45	176,2	173,4	56,37	45	151,0	147,9	48,09

8,14% HCl s = 1,0370.

T	t	t'	z
15°	220,0	218,0	70,97
25	180,5	178,0	57,94
35	151,3	148,3	48,31
45	126,9	123,3	40,10

Die Bestimmung des Procentgehaltes geschah mit titrirter Natronlauge.

Salpetersäure.

28,31% HNO₃ s = 1,1785.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	248,9	246,8	80,35	15°	215,7	213,5	69,55
25	203,7	201,2	65,47	25	178,6	175,9	57,29
35	171,8	168,8	54,95	35	150,4	147,2	47,95
45	145,5	142,0	46,25	45	128,7	124,9	40,58

8,37% HNO₃ s = 1,0672.

T	t	t'	z
15°	209,3	206,9	66,41
25	167,3	164,5	54,83
35	142,6	139,3	45,38
45	119,3	115,4	37,59

Der Procentgehalt wurde mittelst titrirter Natronlauge festgestellt.

Cuprisulfat.

17,49% CuSO₄ s = 1,1635.12,57% CuSO₄ s = 1,1151.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	383,8	382,5	124,52	15°	303,4	301,8	98,18
25	299,3	297,6	96,85	25	229,6	227,5	73,98
35	235,5	233,3	75,88	35	186,1	183,4	59,74
45	192,3	189,7	61,80	45	162,6	159,6	52,00

6,79% CuSO₄ s = 1,055.

T	t	t'	z
15°	246,6	244,7	79,63
25	192,3	189,9	61,81
35	156,0	153,1	49,78
45	130,6	127,1	41,40

Das Kupfer wurde mit Natronlauge gefällt und als Oxyd gewogen.

Schwefelsäure.

23,429% H₂SO₄ s = 1,2003.15,503% H₂SO₄ s = 1,1305.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	378,5	377,1	122,71	15°	293,8	292,1	95,07
25	295,1	293,8	95,50	25	232,3	230,2	74,99
35	240,4	238,2	77,47	35	188,4	185,8	60,53
45	200,0	197,4	64,27	45	156,0	152,9	49,77

7,875% H₂SO₄ s = 1,0651.

T	t	t'	z
15°	241,0	239,1	77,81
25	189,7	187,3	60,96
35	156,7	153,7	50,01
45	131,5	128,0	41,69

Die Bestimmung der Schwefelsäure geschah mit titrirter Natronlauge.

Cadmiumnitrat.

22,36% Cd(NO₃)₂ s = 1,2411.15,71% Cd(NO₃)₂ s = 1,1593.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	263,6	261,6	85,11	15°	222,8	220,3	71,80
25	214,8	212,3	69,08	25	183,2	180,5	58,75
35	179,1	176,1	57,29	35	153,1	149,8	48,76
45	149,6	146,0	47,53	45	130,9	127,0	41,31

7,81 % Cd(NO₃)₂ $s = 1,0744$.

T	t	t'	z
15°	192,8	190,4	61,95
25	157,0	154,0	50,13
35	130,0	126,4	41,12
45	108,9	104,6	31,04

Die Lösung wurde abgedampft, der Rückstand geglüht und dann als Oxyd gewogen.

Quecksilberchlorid.

3,55 % HgCl₂ $s = 1,0328$.

0,226 % HgCl₂ $s = 1,0233$.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
10°	237,7	235,8	76,75	20°	182,1	179,7	58,49
20	184,1	181,7	59,16	30	146,9	143,9	46,78
30	146,2	143,2	46,57	40	121,3	117,6	38,29
40	121,3	117,6	38,29				

Die Bestimmung des Prozentgehaltes geschah durch Abdampfen und Trocknen bei 100°.

Strontiumnitrat.

32,61 % Sr(NO₃)₂ $s = 1,3067$.

21,19 % Sr(NO₃)₂ $s = 1,1240$.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	360,6	359,0	116,90	15°	269,9	268,1	87,30
25	288,5	286,5	93,33	25	214,8	212,5	69,18
35	232,8	230,4	76,75	35	180,3	177,6	57,82
45	194,1	191,2	62,38	45	151,0	147,8	48,08

10,29 % Sr(NO₃)₂ $s = 1,0885$.

T	t	t'	z
15°	215,3	213,1	69,35
25	174,6	171,9	55,98
35	144,5	141,2	45,93
45	123,9	120,1	39,08

Die Concentration wurde durch Abdunsten und Trocknen bei 100° ermittelt.

Cadmiumchlorid.

24,786 % CdCl₂ $s = 1,3199$.

16,30 % CdCl₂ $s = 1,1813$.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	321,5	319,7	104,02	15°	275,4	273,5	88,94
25	248,9	246,6	80,37	25	218,8	216,4	70,47
35	201,4	198,5	64,58	35	179,9	176,9	57,55
45	164,4	160,9	53,58	45	148,3	144,8	47,21

11,09 % CdCl₂ s = 1,1093.

T	t	t'	z
15°	239,9	237,9	77,46
25	188,4	185,9	60,53
35	153,8	150,9	49,10
45	128,8	125,1	40,73

Es wurde das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Cobalchlorid.

22,270 % CoCl₂ s = 1,2645.

T	t	t'	z
15°	497,3	496,2	161,60
25	390,0	388,6	126,60
35	313,9	312,1	101,60
45	255,7	253,5	82,58

14,858 % CoCl₂ s = 1,1613.

T	t	t'	z
15°	344,1	342,6	111,60
25	263,2	261,1	85,11
35	228,4	226,2	73,69
45	183,2	180,4	58,76

7,970 % CoCl₂ s = 1,0807.

T	t	t'	z
15°	256,6	254,8	83,01
25	202,0	199,7	65,07
35	167,3	164,5	53,58
45	141,0	137,7	44,86

Das Chlor wurde als Chlorsilber bestimmt.

Bleinitrat.

32,22 % Pb(NO₃)₂ s = 1,3619.

T	t	t'	z
15°	284,1	282,0	91,85
25	225,1	222,5	72,49
35	186,1	182,9	59,60
45	158,9	155,2	50,56

17,93 % Pb(NO₃)₂ s = 1,1786.

T	t	t'	z
15°	229,4	227,2	74,04
25	184,3	181,5	59,13
35	152,3	148,9	48,52
45	127,3	123,8	40,33

Die Lösung wurde verdunstet, der Rückstand gechlüht und als Oxyd gewogen.

Zinkchlorid.

33,752 % ZnCl₂ s = 1,3431.

T	t	t'	z
15°	466,7	465,4	151,70
25	363,4	361,8	117,90
35	278,3	276,2	89,97
45	225,6	223,0	72,64

23,487 % ZnCl₂ s = 1,2288.

T	t	t'	z
15°	344,1	342,5	111,50
25	267,9	265,9	86,62
35	216,6	214,2	69,77
45	179,5	176,5	57,49

15,334% ZnCl₂ $s = 1,1459$.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>z</i>
15°	289,0	287,3	93,61
25	225,6	223,4	72,74
35	181,3	178,5	57,82
45	151,3	148,0	48,21

Es wurde das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Cobaltnitrat.

24,528% Co(NO₃)₂ $s = 1,2288$.15,960% Co(NO₃)₂ $s = 1,1436$.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>z</i>	<i>T</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>z</i>
15°	340,4	338,3	110,40	15°	268,8	266,9	86,96
25	272,1	270,2	88,02	25	214,8	212,5	69,21
35	221,8	219,4	71,47	35	173,1	170,0	55,38
45	185,2	182,3	59,06	45	141,5	138,0	44,95

8,280% Co(NO₃)₂ $s = 1,0732$.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>z</i>
15°	231,2	229,2	74,66
25	180,5	177,9	57,95
35	152,7	149,6	48,74
45	126,0	122,3	39,84

Die Lösung wurde verdampft, der Rückstand im Wasserstoffstrome geglüht und als Metall gewogen.

Cadmiumsulfat.

22,011% CdSO₄ $s = 1,2681$.14,660% CdSO₄ $s = 1,1591$.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>z</i>	<i>T</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>z</i>
15°	372,5	371,0	120,81	15°	297,2	295,5	96,17
25	284,4	282,5	91,85	25	224,4	222,2	72,36
35	228,0	225,6	73,46	35	181,1	178,3	58,08
45	187,9	184,9	60,13	45	153,1	149,8	48,78

7,140% CdSO₄ $s = 1,0681$.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>z</i>
15°	244,3	242,4	78,90
25	192,3	189,9	61,81
35	156,3	153,3	49,90
45	130,6	127,0	41,31

Die Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat gewogen.

Cobaltsulfat.

21,167% CoSO₄ s = 1,2398.

T	t	t'	z
15°	595,7	594,8	193,60
25	450,8	449,6	146,20
35	348,3	346,8	113,00
45	278,0	276,1	89,95

14,156% CoSO₄ s = 1,1591.

T	t	t'	z
15°	363,2	361,8	117,81
25	295,1	293,4	95,51
35	235,5	233,4	76,03
45	191,9	189,3	61,66

7,239% CoSO₄ s = 1,0860.

T	t	t'	z
15°	268,5	266,7	86,72
25	213,3	211,1	68,72
35	171,8	169,0	54,96
45	141,9	138,5	45,08

Die Lösungen wurden mit Natronlauge gefällt, der Niederschlag im Wasserstoffstrome in Metall übergeführt.

Nickelnitrat.

40,953% Ni(NO₃)₂ s = 1,3879.

T	t	t'	z
15°	684,2	683,3	222,60
25	522,6	521,4	169,70
35	395,2	393,7	128,20
45	334,6	332,6	108,30

30,006% Ni(NO₃)₂ s = 1,2776.

T	t	t'	z
15°	417,8	416,5	135,60
25	326,9	325,2	105,90
35	264,6	262,5	85,51
45	219,5	217,0	70,69

16,493% Ni(NO₃)₂ s = 1,1363.

T	t	t'	z
15°	273,9	272,1	90,72
25	217,6	215,3	70,13
35	179,1	176,3	57,42
45	153,2	150,0	48,87

Nach dem Verdunsten der Lösungen wurde der Rückstand im Wasserstoffstrome in Metall übergeführt.

Nickelchlorid.

30,400% NiCl₂ s = 1,3371.

T	t	t'	z
15°	705,3	704,5	229,50
25	528,6	527,5	171,80
35	428,6	427,2	139,20
45	345,4	343,7	111,94

22,690% NiCl₂ s = 1,2264.

T	t	t'	z
15°	431,4	430,2	140,20
25	338,4	336,8	109,70
35	271,6	269,6	87,84
45	225,6	223,2	72,71

11,449% NiCl₂ $\sigma = 1,1093$.

T	t	t'	z
15°	279,2	277,5	90,40
25	217,2	215,0	70,03
35	179,1	176,4	57,46
45	151,3	148,1	48,25

Die Bestimmung des Chlors geschah als Chlorsilber.

Zinknitrat.

44,500% Zn(NO₃)₂ $\sigma = 1,4367$.30,626% Zn(NO₃)₂ $\sigma = 1,2291$.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	516,5	515,3	167,90	15°	323,7	322,1	104,72
25	402,8	401,3	130,60	25	265,6	263,6	85,72
35	325,8	323,9	105,40	35	216,3	213,8	69,52
45	272,3	270,0	87,91	45	180,3	177,3	57,69

15,955% Zn(NO₃)₂ $\sigma = 1,1155$.

T	t	t'	z
15°	250,0	248,1	80,73
25	200,0	197,8	64,28
35	164,4	161,5	52,60
45	138,0	134,5	43,76

Die Lösungen wurden abgedampft und dann der Rückstand durch Glühen in Oxyd übergeführt.

Calciumnitrat.

40,13% Ca(NO₃)₂ $\sigma = 1,3857$.30,10% Ca(NO₃)₂ $\sigma = 1,2739$.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	745,4	744,6	242,60	15°	443,6	442,3	144,10
25	667,4	666,5	217,10	25	347,4	345,7	112,70
35	481,7	480,4	156,50	35	280,5	278,5	90,72
45	394,8	393,3	128,10	45	233,1	230,7	75,15

17,55% Ca(NO₃)₂ $\sigma = 1,1714$.

T	t	t'	z
15°	289,6	287,8	93,76
25	231,2	229,0	74,59
35	187,1	184,4	60,04
45	156,5	153,2	49,91

Durch Abdampfen und Glühen wurde das Calcium als Oxyd bestimmt.

Mangansulfat.

22,08% MnSO₄ s = 1,3082.

T	t	t'	z
15°	2065,0	206,0	661,80
25	1482,0	147,0	474,30
35	1089,0	108,0	347,90
45	832,2	831,4	266,80

18,80% MnSO₄ s = 1,2513.

T	t	t'	z
15°	703,3	702,5	228,63
25	529,8	528,8	172,21
35	413,0	411,7	137,11
45	332,0	330,4	107,42

11,45% MnSO₄ s = 1,1469.

T	t	t'	z
15°	399,1	397,8	129,42
25	304,8	303,0	98,64
35	242,7	240,6	78,34
45	197,2	194,7	63,89

Die Bestimmung der Schwefelsäure geschah als Bariumsulfat.

Zinksulfat.

23,09% ZnSO₄ s = 1,2814.

T	t	t'	z
15°	716,3	715,5	232,82
25	545,9	544,9	177,41
35	417,0	415,7	135,23
45	334,2	332,5	108,11

16,64% ZnSO₄ s = 1,1953.

T	t	t'	z
15°	480,9	479,8	156,03
25	365,6	364,2	118,61
35	291,1	289,3	94,20
45	228,0	225,7	73,46

7,12% ZnSO₄ s = 1,1064.

T	t	t'	z
15°	299,9	298,3	97,06
25	230,1	228,0	79,26
35	195,0	192,5	62,66
45	161,4	158,4	51,53

Das Zink wurde durch Fällen mit Natriumcarbonat und Glühen des Niederschlags als Oxyd bestimmt.

Manganinitrat.

49,309% Mn(NO₃)₂ s = 1,5056.

T	t	t'	z
15°	1219,0	1218,5	396,85
25	924,9	924,2	301,10
35	679,4	678,5	221,00
45	580,8	579,7	188,80

29,602% Mn(NO₃)₂ s = 1,3227.

T	t	t'	z
15°	515,3	514,2	167,50
25	388,4	386,9	126,00
35	322,9	321,1	104,60
45	274,2	272,1	88,65

18,309% Mn(NO₃)₂ s = 1,1482

T	t	t'	z
15°	296,3	294,6	95,96
25	236,6	234,5	76,38
35	200,4	197,9	64,48
45	173,0	170,1	55,60

Die Bestimmung des Mangans geschah durch Abdampfen und Glühen als Oxyduloxyd.

Nickelsulfat.

25,35% NiSO₄ s = 1,313718,19% NiSO₄ s = 1,1977

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	918,5	917,9	298,55	15°	477,5	476,4	154,93
25	692,0	691,2	224,93	25	369,9	368,5	119,91
35	532,2	531,1	173,00	35	295,1	293,3	99,50
45	470,0	468,8	152,43	45	235,0	232,8	75,70

10,62% NiSO₄ s = 1,0925.

T	t	t'	z
15°	292,5	290,9	94,63
25	228,0	225,9	73,46
35	187,1	184,6	60,12
45	156,0	153,0	49,78

Die Lösungen wurden mit Natriumcarbonat gefällt, der Niederschlag wurde durch Glühen im Wasserstoffstrom in Metall übergeführt.

Cuprinitrat.

46,71% Cu(NO₃)₂ s = 1,5363.26,68% Cu(NO₃)₂ s = 1,2637.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	1178,1	1177,5	382,88	15°	389,1	387,7	126,21
25	873,2	872,2	283,83	25	300,6	298,8	98,83
35	662,3	661,3	215,31	35	250,6	248,4	80,91
45	529,8	528,5	172,24	45	218,3	210,7	68,56

18,99% Cu(NO₃)₂ s = 1,1774.

T	t	t'	z
15°	300,6	298,9	97,28
25	236,0	233,8	76,04
35	191,9	189,2	61,53
45	160,7	157,5	51,29

Die Lösungen wurden verdunstet, der Rückstand geglüht und als Oxyd gewogen.

Magnesiumnitrat.

39,77 % Mg(NO ₃) ₂ s = 1,4298.				34,19 % Mg(NO ₃) ₂ s = 1,2000.			
T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	975,1	974,5	317,05	15°	656,2	655,4	213,32
25	784,6	733,8	250,05	25	505,9	504,9	164,40
35	588,8	587,7	191,40	35	407,5	406,2	132,42
45	487,6	486,3	158,13	45	338,9	337,2	109,90

18,62 % Mg(NO ₃) ₂ s = 1,1025.							
T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	308,4	306,8	99,79	25	251,8	249,9	81,29
35	206,5	204,2	66,53	45	175,4	172,7	56,23

Die Bestimmung des Magnesiums geschah durch Abdampfen und Glühen als Oxyd.

Manganchlorid.

40,132 % MnCl ₂ s = 1,4530.				30,33 % MnCl ₂ s = 1,3372.			
T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	1649,0	1648,7	537,30	15°	787,5	786,8	256,80
25	1208,0	1207,5	393,40	25	594,0	593,0	193,20
35	923,0	922,3	300,40	35	476,9	475,7	155,00
45	757,5	756,7	246,50	45	381,3	379,8	123,70

15,650 % MnCl ₂ s = 1,1963.				8,007 % MnCl ₂ s = 1,0960.			
T	t	t'	z	T	t	t'	z
15°	403,3	402,0	130,90	15°	286,6	284,9	92,81
25	321,5	319,9	104,20	25	220,5	218,3	71,12
35	259,9	257,9	84,01	35	179,1	176,4	57,46
45	213,3	210,9	68,69	45	150,9	147,7	48,11

Es wurde das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Cuprichlorid.

33,027 % CuCl ₂ s = 1,3312.							
T	t	t'	z	T	t	t'	z
10°	643,0	642,1	209,10	35°	332,3	330,4	107,60
15	548,9	547,8	178,40	45	269,4	267,2	87,08
20	469,0	467,8	152,40	35	331,8	330,1	107,50
25	423,0	421,6	137,40	25	422,0	420,6	137,00

21,349 % CuCl₂ s = 1,2154.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
10°	424,8	423,8	188,00	20°	333,6	332,0	108,10
15	361,8	360,3	117,40	15	383,5	382,1	124,50
20	311,1	309,4	100,80	10	435,7	434,5	141,60
25	296,1	294,2	95,85	10	433,3	432,1	140,80
35	238,7	236,5	77,03	15	377,9	376,5	122,70
45	196,9	194,2	63,25	20	328,0	326,7	106,40
35	238,7	236,5	77,03	25	296,1	294,3	95,85
25	296,1	294,3	95,85				

12,006 % CuCl₂ s = 1,1037.

T	t	t'	z	T	t	t'	z
10°	305,5	303,9	98,99	30°	189,9	187,4	61,02
15	269,4	267,6	87,18	35	172,0	169,2	55,12
20	239,2	237,2	77,27	40	156,1	153,0	49,83
25	210,5	208,2	67,82	45	143,3	139,9	45,58

Die Lösungen wurden mit Kalilauge gefällt und das erhaltene Kupferoxyd gewogen.

Beziehungen zwischen Temperatur und Zähigkeit.

Gerstner¹⁾ fand zuerst eine Abnahme der inneren Flüssigkeitsreibung mit zunehmender Temperatur, ohne jedoch die Beziehungen zwischen diesen beiden Grössen näher festzustellen.

Auch den späteren Beobachtern dieses Gegenstandes ist es nicht gelungen, allgemeingültige Gesetze zu entwickeln, sie mussten sich damit begnügen, empirischen Regelmässigkeiten Ausdruck zu verleihen, und zwar haben Poiseuille²⁾ und Slotte³⁾ Interpolationsformeln aufgestellt, während Rellstab⁴⁾ die Abnahme der Zähigkeit mit der Temperatur überhaupt, Sprung⁵⁾ die Abnahme bei Lösungen im Vergleich mit der beim Wasser discutirte.

Ich habe zunächst die erhaltenen Resultate an meinen Beobachtungen geprüft und zum Theil ergänzt. Es hat sich dabei Folgendes ergeben.

1) Gerstner, Gilb. Ann. 5. p. 160. 1798.

2) Poiseuille, Mém. prés. à l'inst. 9. p. 433. 1846.

3) Slotte Wied. Ann. 14. p. 13. 1881.

4) Rellstab, Inaug.-Dissert. Bonn 1868.

5) Sprung, Pogg. Ann. 159. p. 1. 1876.

I. Poiseuille hat gezeigt, dass eine Potenzreihe von der Form:

$$Z_t = Z_0(1 + \alpha t + \beta t^2 \dots)$$

mit nur drei Gliedern genügt, um die Änderung der Zähigkeit für das Wasser zwischen 0 und 100° auszudrücken.

Für mehrere Salze habe ich die Coefficienten α und β der obigen Formel:

$$Z_t = Z_{15}(1 + \alpha t + \beta t^2)$$

aus den Werthen Z_{15} , Z_{25} und Z_{35} bestimmt und mit Hülfe dieser Gleichung den Werth: Z_{45} berechnet. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe:

Salzlösung	α	β	Beobacht. Werth von Z_{45}	Berechnet. Werth von Z_{45}
III Kobaltchlorid	0,02553	0,000 155 5	44,86	43,55
I Cobaltsulfat	0,02814	0,000 366 2	89,95	90,00
I Kupfernitrat	0,02993	0,000 408 5	172,24	169,52

Die Uebereinstimmung der Werthe von Z_{45} , wie sie aus der Rechnung, resp. Erfahrung sich ergeben, ist keineswegs eine vollständige. Man würde für Salzlösungen demnach wenigstens vier Glieder der Reihe anwenden und also etwa setzen müssen:

$$Z_t = Z_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3).$$

II. Eine andere Interpolationsformel hat Hr. Slotte¹⁾ aufgestellt von der Form:

$$Z = \frac{C}{a+t} - b,$$

wo a , b , c Constanten sind, Z die Zähigkeit und t die Temperatur bedeutet.

Für Wasser und auch für andere homogene Flüssigkeiten schliesst sich nach Hrn. Slotte obige Formel den Versuchen an.

Ich habe nach derselben, um zu untersuchen, ob sie auch noch für Salzlösungen ihre Gültigkeit behält, für einige Salze aus den Werthen der Zähigkeit bei 15, 25 und 35° den Werth derjenigen bei 45° berechnet.

1) Slotte, Wied. Ann. 14. p. 13. 1881.

In der folgenden Tabelle finden sich die Zahlen, wie sie sich aus der Rechnung und aus der Erfahrung ergeben; um die Vergleichung möglichst allgemein zu machen, sind die Salze — Nickelsulfat, Cadmiumchlorid, Strontiumnitrat — gewählt worden, die verschiedene Säuren enthalten, deren Metalle verschiedenen Gruppen angehören, und bei denen die Zähigkeit ihrer Lösungen in ziemlich weiten Grenzen schwankt.

Salzlösung	Beob. Werth von Z_{45}	Berech. Werth von Z_{45}	Salzlösung	Beob. Werth von Z_{45}	Berech. Werth von Z_{45}
Cadmiumchlorid I	53,58	53,31	Nickelsulfat III	49,78	50,94
	II	47,21	Strontiumnitrat I	62,33	64,46
	III	40,74	II	48,08	50,04
Nickelsulfat I	152,45	139,22	" III	39,08	38,10
	II	75,70	"		

Es findet also, wie zu erwarten stand, für wenig zähe Flüssigkeiten eine leidliche Uebereinstimmung statt, bei zähen Lösungen aber zeigen sich starke Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen, bei letzteren ist die Grösse der Abweichung mehr als zwei Prozent, d. h. grösser als der wahrscheinliche Versuchsfehler, welcher nach den Beobachtungsreihen auf p. 263 im Maximum 1,5 Prozent beträgt.

Demnach darf die Slotte'sche Formel für Salzlösungen nicht angewendet werden.

III. Aus seinen Versuchen mit organischen Körpern hat Hr. Rellstab¹⁾ folgenden Satz abgeleitet.

Die Transpiration aller Körper nimmt mit der Temperatur zu. Die Zunahme ist für gleiche Intervalle um so grösser, je bedeutender die Ausflusszeit überhaupt ist und je niedriger die Temperatur.

Darauf, dass es unstatthaft ist, eine solche einfache Relation aufzustellen zwischen der Grösse der Zähigkeit und der Grösse ihrer Zunahme, haben bereits Pribram und Handl aufmerksam gemacht und ihren Einwurf begründet durch den Hinweis auf das in einzelnen Fällen ein-

1) Rellstab, Inaug.-Dissert. Bonn 1868.

tretende Schneiden der die Abhängigkeit von Zähigkeit und Temperatur ausdrückenden Curven, selbst für nahestehende Flüssigkeiten, z. B. für Ameisensäure und Buttersäure.

Da bei Salzlösungen ebenfalls ein Schneiden der Curven vorkommt, so gilt auch für diese das von Pribram und Handl Gesagte.

Ich habe, um die Abnahme der Zähigkeit, wie sie verschiedene Flüssigkeiten mit der Temperatur erleiden, ihrer Grösse nach vergleichen zu können, folgendes Verfahren eingeschlagen.

Bezeichnen Z_t und $Z_{t'}$, die Zähigkeiten einer Lösung bei den Temperaturen t und t' , so besteht die Gleichung:

$$Z_{t'} = Z_t [1 - \alpha(t' - t)],$$

wenn α die procentische Abnahme der Zähigkeit während des Temperaturintervalls $t' - t$ bedeutet. Für dieses Intervall gibt α ein Maass der Abnahme, ein Maass also für den Einfluss der Temperatur.

Eine Vergleichung der Werthe von α für verschiedene Flüssigkeiten zeigt, ob eine Relation besteht zwischen jener Abnahme und anderen Eigenschaften der Lösung: der Zähigkeit derselben, ihrem spec. Gewichte etc., eine Vergleichung aber der Werthe von α für gleich grosse, indessen verschieden gelegene Temperaturintervalle zeigt, ob und in welchem Sinne die Abnahme der Zähigkeit beeinflusst ist von dem Intervalle selbst. In den folgenden Tabellen finden sich deshalb für die von mir untersuchten Lösungen die Werthe von 10α , also der Zunahme für je 10° , und zwar für die Intervalle $15-25^\circ$, $25-35^\circ$ und $35-45^\circ$, entsprechend den drei Gleichungen:

- (1) $Z_{25} = Z_{15} (1 - 10 \alpha_1),$
- (2) $Z_{35} = Z_{25} (1 - 10 \alpha_2),$
- (3) $Z_{45} = Z_{35} (1 - 10 \alpha_3).$

Die Lösungen sind innerhalb der Gruppen — Sulfate, Chloride, Nitrates — nach steigendem Werthe von α_1 geordnet; s sind die spec. Gewichte, Z_{15} die spec. Zähigkeiten bei 15° .

Nitrate.

	Z_{15}	s	α_1	α_2	α_3
Cu I	382,88	1,5363	0,7408	0,5615	0,4493
Mn II	167,50	1,3227	0,7525	0,6243	0,5290
Mg I	317,05	1,4298	0,7548	0,6027	0,4991
Mn I	396,85	1,5056	0,7588	0,5567	0,4757
Ni I	222,60	1,3879	0,7670	0,5761	0,4865
Mg II	213,32	1,2000	0,7703	0,6195	0,5146
Cu II	126,21	1,2621	0,7709	0,6406	0,5433
Co III	74,66	1,0732	0,7762	0,6527	0,5337
Zn I	167,90	1,4867	0,7787	0,6281	0,5241
Ni II	135,60	1,2776	0,7812	0,6285	0,5212
Ca II	144,10	1,2739	0,7818	0,6296	0,5217
Cu III	97,28	1,1774	0,7823	0,6232	0,5267
Pb I	91,85	1,3619	0,7893	0,6485	0,5504
Ni III	90,72	1,1363	0,7911	0,6477	0,5513
Sr II	87,30	1,1240	0,7923	0,6622	0,5517
Mn III	95,96	1,1482	0,7949	0,6719	0,5775
Ca III	93,76	1,1714	0,7956	0,6406	0,5325
Co II	86,96	1,1436	0,7962	0,6369	0,5168
Zn III	80,73	1,1155	0,7962	0,6506	0,5420
Ba I	68,06	1,0567	0,7969	0,6485	0,5293
Sr I	116,90	1,3067	0,7982	0,6415	0,5325
Co I	110,40	1,2288	0,7987	0,6485	0,5388
Pb II	74,04	1,1786	0,7995	0,6558	0,5449
Sr III	69,35	1,0885	0,8065	0,6622	0,5636
Mg III	99,79	1,1025	0,8151	0,6655	0,5630
H I	80,35	1,1785	0,8151	0,6639	0,5754
Zn II	104,72	1,2291	0,8183	0,6636	0,5571
H II	69,50	1,1164	0,8237	0,6892	0,5883
Ba II	62,01	1,0274	0,8245	0,6829	0,5615

Chloride.

	Z_{15}	s	α_1	α_2	α_3
Mn I	537,80	1,4530	0,7326	0,5593	0,4586
Ni I	229,50	1,3371	0,7491	0,6064	0,5189
Mn II	256,30	1,3372	0,7541	0,6045	0,4826
Co II	111,60	1,1160	0,7623	0,6597	0,5374
Mn IV	92,81	1,0960	0,7665	0,6195	0,5184
Cd I	104,02	1,3199	0,7727	0,6212	0,5152
Ni III	90,40	1,1093	0,7764	0,6357	0,5333
Zn III	93,61	1,1459	0,7769	0,6177	0,5150

Chloride.

	Z_{15}	s	α_1	α_2	α_3
4493	Zn II	111,50	1,2288	0,7775	0,6258
5290	Zn I	151,70	1,3431	0,7775	0,5930
4991	Cd III	77,46	1,1093	0,7818	0,6340
4757	Ni II	140,20	1,2264	0,7829	0,6265
4865	Co III	83,01	1,0807	0,7836	0,6452
5146	Co I	161,60	1,2645	0,7836	0,6285
5433	Cd II	88,94	1,1813	0,7923	0,6485
5337	Mn III	130,90	1,1963	0,8147	0,6422
5241	H III	70,97	1,0370	0,8164	0,6806
5212	H II	79,98	1,0843	0,8328	0,7049
5217	H I	91,84	1,1138	0,8375	0,7178

Sulfate.

	Z_{15}	s	α_1	α_2	α_3
5513	Cd II	96,17	1,1591	0,7508	0,6039
5517	Mn II	228,63	1,2513	0,7530	0,5995
5775	Ni I	298,55	1,3137	0,7536	0,5795
5325	Cu II	98,18	1,1151	0,7536	0,6082
5168	Co I	193,16	1,2398	0,7553	0,5838
5420	Cd I	120,81	1,2681	0,7605	0,6082
5293	Zn II	156,03	1,1953	0,7605	0,6039
5325	Mn III	129,42	1,1489	0,7623	0,6053
5388	Zn I	232,82	1,2814	0,7623	0,5808
5630	Ni II	154,93	1,1977	0,7688	0,6422
5754	Cu III	79,63	1,0555	0,7762	0,6250
5571	Ni III	94,63	1,0925	0,7762	0,6357
5883	H ₂ I	122,71	1,2003	0,7787	0,6313
5615	Cu I	125,42	1,1635	0,7812	0,6119
	Cd III	78,90	1,1681	0,7836	0,6324
	H ₂ III	77,81	1,0651	0,7836	0,6427
	H ₂ II	95,07	1,1305	0,7884	0,6369
	Co III	86,72	1,0860	0,7923	0,6333
	Co II	117,81	1,1591	0,8098	0,6452
	Zn III	97,06	1,1064	0,8164	0,6457

Aus den in den Tabellen gegebenen Zahlen folgt:

- 1) Eine Proportionalität zwischen der Grösse der Zähigkeit und der Grösse ihrer Abnahme mit der Temperatur besteht nicht.

Für eine 25 Proc. hältige Lösung von Nickelsulfat (Ni I)

ist z. B. die spec. Zähigkeit 298,55 bei 15°, bei 25° aber 224,93, es beträgt also für das Intervall 15—25° die mittlere Abnahme 0,7536; ebensogross ist in demselben Intervalle die Abnahme für die 12,5 procentige Lösung von Kupfersulfat (Cu II), obwohl die respectiven Zähigkeiten nur 98,18, resp. 73,98, also nur $\frac{1}{3}$ so gross als die des Nickelsulfates sind.

2) Die Abnahme ist für ein gleiches Temperaturintervall um so grösser, je niedriger die Temperatur; die durch die Temperaturen als Abscissen und durch die Zähigkeiten als Ordinaten bestimmten Curven nähern sich asymptotisch der Abscissenaxe.

3) Es besteht keine einfache Beziehung zwischen der Abnahme der Zähigkeit und dem specifischen Gewichte und der Concentration einer Lösung, denn meistens zeigt sich mit Zunahme der Concentration — und also auch des spec. Gewichts — erst eine Abnahme, dann eine Zunahme von z. B. beim Kupfernitrat; es findet sich aber auch das gegentheilige Verhältniss, z. B. bei der Schwefelsäure. Eine dauernde Zunahme von α findet man beim Nickelsulfat, eine ebensolche Abnahme beim Cobaltnitrat.

IV. Aus dem Quotienten Z_e/Z_w , d. h. aus dem Verhältnisse zwischen der Zähigkeit einer Salzlösung und der des Wassers bei derselben Temperatur lässt sich nach Hrn. Sprung entnehmen, ob der Einfluss der Temperatur ein grösserer ist auf das Wasser oder auf die Salzlösung. Im ersten Falle findet mit steigender Temperatur ein Wachsen des Quotienten Z_e/Z_w statt, während derselbe im anderen Falle kleiner wird.

Auch der oben eingeführte Werth von α lässt erkennen, ob für ein gegebenes Intervall das Wasser oder eine Salzlösung eine grössere Abnahme der Zähigkeit erleidet, ob also die durch Temperatur und Zähigkeit bestimmten Curven convergiren, divergiren oder etwa parallel laufen. Es ist dementsprechend das α der Salzlösung kleiner, grösser oder ebenso gross als das α des Wassers in demselben Temperaturintervall.

In der folgenden Tabelle ist der erste Fall durch „—“, der zweite durch „+“, endlich der dritte durch „=“ wieder-

aber gegeben, und zwar sind zu dem letzteren alle unter ein Prozent betragenden Abweichungen gestellt worden.

Salzlösung	15—25°	25—35°	35—45°	Salzlösung	15—25°	25—35°	35—45°
Chloride.							
Salzsäure	I	—	—	Kupfersulfat	I	—	—
"	II	—	—	"	II	—	—
"	III	—	—	"	III	—	—
Zinkchlorid	I	—	—				
"	II	—	—				
"	III	—	—				
Cadmiumchlorid	I	—	—				
"	II	=	—				
"	III	=	=				
Nickelchlorid	I	—	—				
"	II	=	—				
"	III	—	=				
Cobaltsulfat	I	=	—				
"	II	—	—				
"	III	=	=				
Manganchlorid	I	—	—				
"	II	—	—				
"	III	=	=				
"	IV	—	—				
Sulfate.							
Schwefelsäure	I	—	—	—			
"	II	=	=	—			
"	III	=	=	=			
Zinksulfat	I	—	—	—			
"	II	—	—	—			
"	III	+	+	=			
Cadmiumsulfat	I	—	—	—			
"	II	—	—	—			
"	III	—	=	—			
Nickelsulfat	I	—	—	—			
"	II	—	=	—			
"	III	—	=	—			
Cobaltsulfat	I	—	—	—			
"	II	+	=	—			
"	III	=	=	—			
Mangansulfat	I	—	—	—			
"	II	—	—	—			
"	III	—	=	—			
Nitrate.							
Bariumnitrat	I	—	=	+	=		
"	II	+	+	+	+	=	
Strontiumnitrat	I	—	=	=	=		
"	II	=	+	+	+	=	
Calciumnitrat	I	+	+	=	—		
"	II	=	—	—	—		
Zinknitrat	I	—	—	—	—		
"	II	+	+	+	+	=	
Cadmiumnitrat	I	—	=	+	+	=	
"	II	+	+	+	+	=	
"	III	—	+	+	+	=	
Nickelnitrat	I	—	—	—	—		
"	II	—	—	—	—		
"	III	=	+	+	+	=	
Cobaltnitrat	I	—	+	+	+	=	
"	II	=	—	—	—		
"	III	=	—	—	—		
Mangannitrat	I	—	—	—	—		
"	II	—	—	—	—		
"	III	=	+	+	+	=	
Kupfernitrat	I	—	—	—	—		
"	II	—	—	—	—		
"	III	=	—	—	—		
Magnesiumnitrat	I	—	—	—	—		
"	II	—	—	—	—		
"	III	+	+	+	+	=	
Salpetersäure	I	+	+	+	+	+	
"	II	+	+	+	+	+	
"	III	+	+	+	+	+	

Eine Beziehung nach irgend welcher Richtung kann der Tabelle wohl nicht entnommen werden.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Zähigkeit
einer Lösung.

Da sowohl die procentische Menge des gelösten Salzes, als auch dessen Natur von Einfluss auf die Zähigkeit einer Lösung ist, müssen beide Factoren gesondert auf den Grad ihrer Einwirkung geprüft werden.

Bei der Vergleichung bedient man sich zweckmässig, wie bei der Untersuchung des Einflusses der Temperatur, einer graphischen Darstellung, und zwar nimmt man als Abscisse den Procentgehalt, als Ordinate die Zähigkeit.

I. Ich bespreche zunächst den Einfluss des Procentgehaltes.

Poiseuille¹⁾ und Girard²⁾ geben an, dass die Zähigkeit mit dem Procentgehalt wächst. Für das Kaliumnitrat constatirte Girard eine Ausnahme; dieses Salz zeigte ein Minimum der Zähigkeit. Ein solches fand dann Hr. Sprung bei einer grossen Anzahl von Salzen, bei welchen die Zähigkeit bei niederen Temperaturen geringer, bei höheren aber grösser ist als die des Wassers, und zwar beides um so mehr, je grösser der Procentgehalt der Lösungen ist.

Es entspricht dieses Minimum bei Salzlösungen dem von Graham³⁾ gefundenen Maximum bei Gemischen von Säuren und Wasser.

Aus meinen Beobachtungen ergibt sich hierzu Folgendes:

a) Nur eine der von mir untersuchten Lösungen zeigt das erwähnte Minimum. Eine Lösung mit 2,98% Bariumnitrat hat bei 24° dieselbe Zähigkeit wie das Wasser, nämlich 49,5, unterhalb dieser Temperatur eine geringere, oberhalb derselben eine grössere. Für eine Lösung mit 5,224% Bariumnitrat ist dagegen noch bei 15° die Ausflusszeit nicht unbeträchtlich grösser als für Wasser. Hiernach ist also eine 2,98 procentige Lösung bei 15° weniger zähe, eine 5,224-

1) Poiseuille, Mém. prés à l'inst. 9. p. 433. 1846.

2) Girard, Mém. de l'inst. Années. 1813—1815. p. 249. 1816. p. 187. 260.

3) Graham, Chem. phys. researches. p. 600. 1861.

procentige bei derselben Temperatur zäher als das Wasser. Die die Änderung der Zähigkeit mit dem Prozentgehalt angebende Curve sinkt von dem Gehalte 0 (Wasser) bis zum Gehalte 2,98 % und steigt dann wieder. Es ist also ein Minimum der Zähigkeit vorhanden. (Vgl. Fig. 2.)

b) Allen anderen Lösungen, deren Zähigkeit ich bestimmte, entsprechen Curven, welche asymptotisch sich der Ordinatenaxe nähern, es nimmt also die Zähigkeit mit dem Prozentgehalt in immer stärkerem Maasse zu.

In derselben Weise, wie es zur Ermittelung und Vergleichung des Einflusses der Temperatur auf die Zähigkeit geschehen ist, lässt sich ein Coefficient bestimmen, welcher die Zunahme der Zähigkeit durch die Erhöhung des Prozentgehaltes ausdrückt.

Bedeutet β die Zunahme für ein bestimmtes Intervall, sind ferner Zp und Zp_1 die Zähigkeiten bei dem Gehalte p , resp. p_1 , so hat man:

$$Zp_1 = Zp(1 + \beta(p_1 - p)).$$

Um nun zu zeigen, wie sehr die Werthe von β diffieren, sind für einige Salzlösungen in der folgenden Tabelle die Werthe von β aufgeführt.

Es bedeutet β_1 , β_2 , β_3 , β_4 die Zunahme zwischen 0 und 5, 5 und 10, 10 und 15, 15 und 20 %.

Salzlösung	β_1	β_2	β_3	β_4
Kupfernitrat	1,093	1,086	1,158	1,125
Nickelsulfat	1,203	1,247	1,260	1,570
Cadmiumchlorid	1,093	1,114	1,103	1,106
Bleinitrat	1,031	1,046	1,043	1,054

II. Will man, statt wie bisher, den Einfluss des Prozentgehaltes, nunmehr den Einfluss der Natur des Salzes auf die Zähigkeit der Lösung untersuchen, so bieten sich zwei Wege; man kann

1) Lösungen vergleichen, welche eine prozentisch gleiche Salzmenge enthalten und

2) solche, in denen die Anzahl der vorhandenen Salz-moleküle eine gleiche ist.

1) Für gleichconcentrirté Lösungen, d. h. Lösungen mit gleichem Prozentgehalt an wasserfreiem Salze, haben Hr. Hübener¹⁾, und in ausgedehntem Maasse Hr. Sprung²⁾, dann auch Hr. Slotte³⁾ folgende Beziehung aufgefunden. Gleichconcentrirté Lösungen sind um so zäher, je kleiner bei gleicher Säure das Atomgewicht des Metalls, je kleiner bei gleichem Metalle das Moleculargewicht der Säure ist. Diese Beziehung gilt aber nur für durchaus gleichconstituirte Salze, sie gilt z. B. nicht mehr beim Uebergange aus der Gruppe der Alkalimetalle zu der der Alkalierdmetalle, sie verschwindet gleichfalls beim Uebergange von einbasischen zu mehrbasischen Säuren.

Meine Beobachtungen ergeben für eine Reihe von Fällen die Bestätigung des Sprung'schen Satzes.

a) Bei den Salzen des

Ba, Sr, Ca, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, Mn

fliessen die Lösungen der Nitrate rascher aus, als die der respectiven Chloride, entsprechend dem grösseren Moleculargewicht der Salpetersäure. Die Sulfate der angführten Metalle zeigen in ihren Lösungen grössere Zähigkeit als die Nitrate und Chloride. Sprung fand das Gleiche für die Salze des

K, Na, NH₄. (Vgl. Fig. 1—10.)

b) Für die gleichconcentrirten Lösungen der Nitrate und Chloride folgender Metalle:

Mn, (Co, Ni), Zn, Cd

ist die Zähigkeit um so grösser, je kleiner das Atomgewicht des Metalls ist.

Das Kupfer lässt sich nicht in diese Reihe einordnen; die Curve des Kupferchlorids schneidet die anderen Curven zum Theil, die des Kupfernitrats liegt zwischen den Curven des Mangan- und Nickelnitrats. (Vgl. Fig. 11 u. 12.) Das Verhalten des Kupferchlorids wird durch die weiter unten zu besprechende Dissociation seiner Lösungen erklärt; in wieweit analoge Verhältnisse beim Kupfernitrat mitwirken, bedarf einer weiteren Untersuchung.

1) Hübener, Pogg. Ann. 150. p. 248. 1873.

2) Sprung, Pogg. Ann. 159. p. 1. 1876.

3) Slotte, Wied. Ann. 14. p. 13. 1881.

c) Aus der Zähigkeit der Sulfatlösungen ergibt sich für die Metalle eine andere Reihenfolge, als aus den entsprechenden Zahlen für die Zähigkeit der Chloride und Nitrate.

Man hat für die Sulfate die Reihe:

Mn, Zn, (Co, Ni), Cu, Cd;

es fliessen also die Lösungen des Zinksulfates langsamer, als man aus dem Verhalten der Chloride und Nitrate folgern könnte. (Vgl. Fig. 13.)

Demnach hat der Satz Sprung's auch für die Nitrate und Chloride der zweiwerthigen schweren Metalle Gültigkeit, er ist aber für die Sulfate hier ebensowenig wie bei den Salzen der Alkalimetalle richtig.

2) Um zu prüfen, ob die Zähigkeit solcher Lösungen, in welchen nicht gleiche Procente an Salz, wohl aber gleichviel Salzmoleküle enthalten sind, eine Gesetzmässigkeit erkennen lässt, bin ich in folgender Weise verfahren. Es lässt sich annehmen, dass isomorphe Salze gleichconstituirte Lösungen geben. Für diese ist nach Hrn. Sprung die Zahl der in gleichen Volumina enthaltenen Wassermoleküle nahezu constant; die relative Zahl der Salzmoleküle ergibt sich nach der Formel:

$$n = \frac{p \cdot s}{m},$$

wo n die Zahl der Moleküle, p der Prozentgehalt, s das spezifische Gewicht und m das Molekulargewicht bedeutet.

Nimmt man (Fig. 4) die relative Zahl der Salzmoleküle als Abscisse, die Zähigkeit als Ordinate, so findet man für die isomorphe Gruppe:



a) Lösungen von Nickel- und Cobalsulfat, welche gleichviel Salzmoleküle enthalten, haben gleiche Zähigkeit.

b) Lösungen von Magnesium- und Zinksulfat haben nahezu gleiche Zähigkeit, wenn sie gleichviel Moleküle enthalten.

c) Die Lösungen des Cobalt- und Nickelsulfates haben kleinere Zähigkeit, als die gleichviel Salzmoleküle enthaltenden Lösungen des Zink- und Magnesiumsulfates.

Eine einfache Beziehung zwischen Molekulargewicht und Zähigkeit scheint nach dem Gesagten auch für Lösungen

mit gleichem Gehalte an Salzmolekülen nicht vorhanden zu sein, selbst dann nicht, wenn für diese Moleküle eine gleiche Gestalt angenommen werden kann.

Man hat in neuerer Zeit vielfach die physikalischen Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen als periodische Function des Atomgewichtes auszudrücken gesucht.

Ich habe bei meinen Versuchen diese Beziehung stets geprüft; es ist aber bis jetzt nicht möglich, die Zähigkeit der Salzlösungen in ihrer Abhängigkeit vom Atomgewicht darzustellen.

Die Existenz einer solchen Abhängigkeit ist allerdings wahrscheinlich und besteht, wie aus dem obigen von Sprung aufgestellten Satze hervorgeht, innerhalb einzelner Gruppen; für sie spricht insbesondere auch der Umstand, dass Nickel- und Cobaltsulfat gleiche Zähigkeit besitzen, wenn sie gleichviele Salzmoleküle in ihren Lösungen enthalten.

Ueber den Einfluss der Dissociation auf die Zähigkeit einer Lösung.

In der geringen Gleichmässigkeit, welche in dem Einflusse der Temperatur und auch des Prozentgehaltes etc. auf die Zähigkeit bemerkbar ist, liegt Veranlassung nach einer Ursache zu suchen, welche die vorhandenen Abweichungen von gewissen Regelmässigkeiten bewirken kann.

Ein Umstand, der hierzu wohl in Betracht gezogen werden muss, ist die Dissociation der Lösungen.

Hr. Sprung¹⁾ zeigte, dass die grünen Lösungen des schwefelsauren Chromoxydes erheblich grössere Zähigkeit besitzen als die violetten. Der Uebergang aus der einen in die andere Modification erfolgt durch den Einfluss der Wärme bei 70° und beruht auf einer Dissociation.

Geht nun eine solche Dissociation innerhalb der Versuchsgrenzen vor sich, so correspondiren die für Temperaturen unterhalb der Dissociationstemperatur gefundenen Zähigkeiten nicht mit denen für höhere Temperaturen und müssen deshalb in der graphischen Darstellung und der Discussion überhaupt Unregelmässigkeiten veranlassen.

1) Sprung, Pogg. Ann. 159. p. 1. 1876.

Ich habe deshalb das Kupferchlorid näher untersucht. Von diesem Salze ist bekannt, dass es in zwei wesentlich verschiedenen Modificationen in der Lösung existirt, concentrirte Lösungen sind grün, verdünnte blau, diese werden beim Erhitzen grün, gehen aber nach kurzer Zeit wieder in den alten Zustand zurück. Aus der Beobachtung der Gefrierpunkte hat Rüdorf¹⁾ darauf geschlossen, dass in den grünen Lösungen ein Salz von der Zusammensetzung $CuCl_2 + 4H_2O$ enthalten, dass aber in den blauen Lösungen das Salz $CuCl_2 + 12H_2O$ anzunehmen sei.

Da der Farbenübergang, wie De Coppet²⁾ zeigte, kein plötzlicher ist, so muss man annehmen, dass es Lösungen gibt, welche beide Salze enthalten.

Bei meinen Versuchen habe ich Kupferchloridlösung von 10° an aufwärts bis 45° untersucht, und zwar bis 25° in Intervallen von 5° , alsdann von 10° . Nach Beendigung des Versuchs bei 45° wurde die ganze Versuchsreihe rückläufig wiederholt, dann nochmals in ursprünglicher Folge. Die erhaltenen Resultate finden sich in der folgenden Tabelle wiedergegeben, T bedeutet die Temperatur, t die Ausflusszeit.

33,027 % CuCl ₂ .			21,349 % CuCl ₂ .		
T	t	t	t	t	t
10	642,1	—	423,8	434,5	432,1
15	547,8	—	360,3	382,1	376,5
20	467,8	—	309,4	332,0	326,7
25	421,6	420,6	294,3	294,3	294,3
35	330,4	330,1	236,5	236,5	—
45	267,2	—	194,2	194,2	—

12,006 % CuCl ₂ .		
T	t	t
10°	303,9	303,7
15	267,6	267,3
20	237,2	237,4
25	208,2	208,3
30	187,4	187,5
35	169,2	169,0
40	153,0	152,8
45	139,9	139,8

1) Rüdorf, Pogg. Ann. **116**. p. 64. 1862.

2) De Coppet, Ann. d. chim. et de phys. (4) **23**. p. 386. 1871.

Die Pfeile bezeichnen die Aufeinanderfolge der abwechselnden Erwärmungen und Erkältungen.

Vergleicht man die Werthe der Zähigkeit für eine 21 prozentige Lösung bei auf- und absteigender Temperatur, so sieht man, dass bei Temperaturen über 25° die Zähigkeit in beiden Fällen die gleiche ist, dass sie aber bei Temperaturen unterhalb 25° beträchtlich grösser ist bei absteigender Temperatur.

Der Zähigkeit bei 25° und darüber entspricht z. B. ein Werth von 382" (absteigende Reihe) anstatt von 360" (aufsteigende Reihe), also ein etwa um 6 Proc. höherer Werth.

Offenbar also dissociert sich die Lösung bei etwa 25° , die dissocierte Lösung hat höhere Zähigkeit und behält ihren Zustand noch einige Zeit bei. Es lag z. B. zwischen dem ersten und zweiten Versuche bei aufsteigender Temperatur ein Zeitraum von $2\frac{1}{2}$ Stunden; dennoch war bei 15° im zweiten Versuche die Zähigkeit $4\frac{1}{2}$ Proc. höher als bei dem ersten.

Berücksichtigt man diese Dissociation, so ergibt sich Folgendes.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe von α_1 , α_2 , α_3 , welche die Abnahme der Zähigkeit in den Temperaturintervallen $15-25^{\circ}$, $25-35^{\circ}$, $35-45^{\circ}$ darstellen, für Wasser und die Lösungen des Kupferchlorids enthalten, und zwar sind dieselben berechnet aus den Ausflusszeiten bei aufsteigender Temperatur.

	α_1	α_2	α_3
Wasser	0,7870	0,8021	0,8588
Kupferchlorid I	0,7696	0,7836	0,8087
" II	0,8158	0,8044	0,8212
" III	0,7780	0,8127	0,8269

Während also α_2 und α_3 mit steigendem Prozentgehalt abnehmen, ist dies für α_1 nicht der Fall. Berechnet man aber α_1 unter Zugrundelegung des höheren Werthes von Z_{15} , wie man ihn bei absteigender Temperatur findet, so erhält

man für α_1 die Zahlen 0,7696, 0,7695, 0,7780, sodass auch für das Intervall 15—25° die Abnahme der Zähigkeit der partiell dissociirten Flüssigkeit mit der Temperatur um so grösser ist, je höher der Prozentgehalt.

Ob die vielen Abweichungen, welche die für andere Salze gefundenen Quotienten zeigen, auch auf Dissociationen oder vielleicht auch auf Hydratbildung — beim Verdünnen und bei niederer Temperatur — zurückzuführen sind, dafür sichere Anhaltepunkte zu gewinnen, ist mir nicht gelungen; mancherlei Umstände deuten darauf hin.

Es wird die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein müssen, festzustellen, in wie weit sich die Dissociation der Lösungen durch die Bestimmung der Reibungscoefficienten für letztere erkennen lässt.

Man wird ferner, gestützt auf Unregelmässigkeiten der Gefrierpunkte, auf Sprünge in den Dampfspannungen der Salzlösungen und auf andere Umstände, welche eine Dissociation andeuten, versuchen müssen, die letztere zur Erklärung der Anomalien in der Änderung der Zähigkeit mit der Temperatur und Concentration zu verwenden.

Es sei mir erlaubt an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern den Hrn. Professoren G. und E. Wiedemann meinen herzlichsten Dank auszusprechen, sowohl für den reichen Beistand den sie mir für die vorliegende Arbeit zu Theil werden liessen, als auch für die stets bereite Förderung, welche ich während meiner Studienzeit überhaupt durch dieselben gefunden habe.

Leipzig, Physik.-Chem. Inst.

VII. *Untersuchungen über die Absorption der Gase
durch die Flüssigkeiten unter hohen Drucken;
von Sigmund v. Wroblewski.*

Erster Theil.

Das Verhalten der Kohlensäure in Wasser.

Zweite Abhandlung.

Ueber die Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser.

(Hierzu Taf. III Fig. 17.)

**§ 10.¹⁾ Die Methode, den Sättigungskoeffizienten unter
hohen Drucken zu bestimmen.**

Die Hauptschwierigkeit, mit welcher die Ausführung jeder absorptiometrischen Bestimmung verbunden ist, besteht darin, dass die Flüssigkeit, nachdem sie in Berührung mit dem zu absorbirenden Gase gebracht worden ist, nur sehr langsam — sei es blos durch Diffusion, sei es durch Diffusion und Strömungen — sich mit dem Gase sättigt. Diese Schwierigkeit wird in allen bis jetzt in Gebrauch gewesenen absorptiometrischen Methoden dadurch beseitigt, dass man die Sättigung durch das wiederholentliche Zusammenschütteln der Flüssigkeit mit dem Gase beschleunigt. Dem entsprechend sind auch alle Apparate construit mit dem Unterschied allein, dass während in dem Bunsen'schen Absorptiometer²⁾ gleichzeitig mit der zu untersuchenden Flüssigkeit auch das in dem Eudiometerrohr befindliche Quecksilber zum Schütteln kommt, dieser Uebelstand sowohl in dem Apparate von G. Wiedemann, mit welchem Mackenzie³⁾ seine Untersuchungen ausgeführt hat, wie in meinem Absorptiometer⁴⁾ beseitigt worden ist. Die Vorzüge aller dieser Apparate

1) Man sehe die erste Abhandlung Wied. Ann. 17. p. 103—128. 1882.

2) Bunsen, Gas. Methoden. (2) p. 203. 1877.

3) Mackenzie, Wied. Ann. 1. p. 438. 1877.

4) v. Wroblewski, Wied. Ann. 8. p. 35. 1879. Ich habe dort nur das Absorptiometer beschrieben, in welchem ich die Absorptionskoeffizienten des Kautschuks für Gase gemessen habe. Die Beschreibung des Absorptiometers für Flüssigkeiten, mit welchem ich Jahre lang gearbeitet habe, behalte ich mir für spätere Zeit vor.

bestehen darin, dass man ihnen beliebig grosse Dimensionen geben kann, wodurch, da die zum Versuch genommene Menge Flüssigkeit verhältnissmässig gross sein kann, die Fehler der Bestimmung beliebig klein gemacht werden. Der entschiedene Mangel der Apparate besteht darin, dass sie die Bestimmungen nur bei einem Drucke, welcher kleiner als der atmosphärische ist, gestatten.

Die Construction eines Apparates, welcher das Zusammenschütteln der Flüssigkeit mit dem Gase auch bei hohen Drucken gestatten würde, ist mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dass ich an die Aufgabe — die Absorption bis zu den Drucken, unter welchen die Gase flüssig werden, zu studiren — gehend, mich zuerst nach einem neuen Princip umsehen musste.

Der im § 2 der ersten Abhandlung beschriebene Apparat für hohe Drucke sucht dieses neue Princip zu verwirklichen. Es besteht in Folgendem.

In die eine bestimmte Gasmenge enthaltende Eudiometerröhre wird die zu untersuchende Flüssigkeit auf eine gleich näher auseinanderzusetzende Weise eingeführt und gemessen. Man bestimmt zur Controle dieser Messung auf eine ebenfalls gleich zu beschreibende Weise den Bunsen'schen Absorptionscoefficienten. Ist dies geschehen, so wird die Eudiometerröhre mit Gas, Flüssigkeit und etwas Quecksilber in den Apparat für hohe Drucke eingesetzt und alles so weit comprimirt, dass das Quecksilber in dem Eudiometerrohr bis zu einem vorhergewählten Striche hinaufgestiegen ist. Indem man den Druck, welchem in diesem Augenblicke Flüssigkeit und Gas ausgesetzt sind, auf einem in der Verbindung mit der Cailletet'schen Pumpe sich befindenden Hülfsmanometer abliest, beginnt man, sich stets dieses Manometers bedienend, in den gleich näher zu bezeichnenden Grenzen den Druck im Apparate leise so zu ändern, dass die Druckschwankungen im einen und anderen Sinne gleich bleiben. Durch diese Druckänderungen werden die Strömungen in der Flüssigkeit hervorgerufen und die Sättigung dadurch beschleunigt. Infolge der vorsichgehenden Absorption sinkt allmählich der Druck, welcher nothwendig ist, um

Gas und Flüssigkeit in dem vorhergewählten Volumen zu halten, und dem entsprechend müssen auch von Zeit zu Zeit die Grenzen der Druckschwankungen verlegt werden. Sinkt der Druck im Apparate nicht weiter, so ist die Flüssigkeit gesättigt.

Ist der Versuch mit der dazu gehörigen Vorsicht ange stellt worden, so wird genau derselbe stationäre Zustand auch dann eintreten, wenn man die Flüssigkeit zuerst bei einem beträchtlich höheren Drucke sättigt und nachher durch Druckschwankungen die Gasmenge, mit welcher sie übersättigt ist, heraustreten lässt.

§ 11. Ausführung und Berechnung der Versuche.

Die Fig. 17 soll die Ausführung der Versuche verdeutlichen. *A* ist die mit dem Thermometer verbundene Eudiometerröhre. Nachdem sie bis zu vier Fünftel mit der Kohlensäure gefüllt worden ist, wird sie in ein weites sehr dünnwandiges cylindrisches Gefäß aus Glas *B* eingesetzt, welches Quecksilber enthält. Um die Gasmessung auszuführen, schiebt man über das Eudiometer eine weite Glaskröse *C* und füllt sie mit Wasser, durch welches ein durch das hydraulische Gebläse getriebener Luftstrom beständig geht. Die Röhre *A*, welche auf dem Boden des Gefäßes *B* ruht, wird in der verticalen Lage durch einen starken über die Rolle *E* geschlungenen Zwirnfaden *D* gehalten. *F* ist ein dünner Eisen draht, welcher im Quecksilber taucht. Sein reflectirtes Bild erleichtert die Bestimmung des Quecksilberniveaus im Gefäß *B*.

Es sei die im Eudiometer enthaltene Gasmenge gleich:

$$(VI) \quad \frac{V(1 + \beta\Theta)}{1 + \gamma\Theta} PK,$$

wo bedeuten:

V das abgelesene bei 0° calibrirte von der Kohlensäure eingetragene Volumen in Cubikcentimetern,

Θ die Temperatur,

β den Ausdehnungscoefficienten des Glases,

γ den Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure
(= 0,00371);

P den Druck in Atmosphären, unter welchem das Gas sich befindet,

K den in § 3 der ersten Abhandlung definirten Coëfficienten.

Man entfernt nach dieser Messung das Wasser aus der Röhre *C*, nimmt sie weg, trocknet die Quecksilberoberfläche von den Spuren der Feuchtigkeit mit Fliesspapier, und indem man die Röhre *A* etwas neigt, führt man in sie mit Hülfe einer passenden an einem Ende mit einer Kautschukmembran verschlossenen Glasröhre vorsichtig etwas Wasser ein. Ist dies geschehen, so wird das Eudiometer *A* wieder in die ursprüngliche Lage gestellt, ebenfalls die Röhre *C* aufgeschoben und mit Wasser gefüllt. Bei der Wahl der einzuführenden Menge Flüssigkeit ist aus gleich näher zu besprechenden Gründen der Durchmesser des oberen Theils der Eudiometerröhre massgebend. Ich wählte z. B. für die Eudiometerröhre, mit welcher die in § 6 der ersten Abhandlung beschriebenen Versuche ausgeführt waren, Wassermengen, welche zwischen 0,07 und 0,14 ccm schwankten. Die Distanz zwischen beiden diese Wassermengen umschliessenden Meniscusflächen gemessen in der Richtung der Axe der Eudiometerröhre schwankte dann zwischen 1,35 und 3,2 mm. Wie die Flüssigkeitsmengen zwischen den Meniscusflächen und den an die Kuppen horizontal gelegten Tangentialebenen bestimmt wurden, ist bereits in § 6 gesagt worden. Zu allen diesen Messungen diente ein vorzügliches Kathetometer mit einem Fernrohr auf sehr kurze Distanz. Man mass die Wassermenge erst nachdem sie mehrere Stunden im Eudiometerrohr sich befand.

Zu den Versuchen wurde nicht — wie man es bis jetzt immer gethan hat — luftfreies Wasser genommen, sondern umgekehrt Wasser, welches vorher bei einer bekannten Temperatur und bekanntem Barometerstande durch Schütteln mit Luft gesättigt war. Die auf diese Weise in die Eudiometerröhre gleichzeitig mit dem Wasser eingeführte Luftmenge konnte aus den Bunsen'schen Bestimmungen berechnet werden. Sie betrug z. B. bei der Versuchsreihe I, zu welcher 31,5242 ccm Kohlensäure genommen wurden, nur

0,0025 ccm, bei der Versuchsreihe V, bei welcher 33,0409 ccm Kohlensäure war, nur 0,0012 ccm. Diese Luftmenge wurde zu der gemessenen Kohlensäuremenge ganz einfach zugezählt.¹⁾

Es versteht sich von selbst, dass es in Anbetracht der Kleinheit der benutzten Wassermenge von der grössten Wichtigkeit zu wissen war, in wie weit die Bestimmung dieser Menge exact gewesen ist. Die Gewissheit darüber suchte ich mir auf folgende Weise zu verschaffen.

Nachdem die Messung des Wassers zu Ende war, suchte ich, am Faden *D* leise ziehend, die Flüssigkeit im Eudiometerrohr in ganz geringe Schwingungen zu versetzen. Wenn man mit der nöthigen Vorsicht verfährt, so kann man dies so bewirken, dass sich dabei das Wasser weder an der Glaswand ausbreitet, noch zwischen das Quecksilber und die Glasmöhre in merklicher Menge eindringt. Es müssen allerdings sowohl die Röhre wie das Quecksilber sehr rein sein. Die Anzahl der Schwingungen, welche nothwendig ist, um das Wasser mit der Kohlensäure zu sättigen, hängt von dem Durchmesser des unteren Theils der Eudiometerröhre und von der Menge des Wassers ab. Bei der so eben erwähnten Eudiometerröhre genügten etwa 500 Schwingungen, wenn die Wassermenge die schon angegebene Grenze nicht überstieg. War der stationäre Zustand erreicht, so wurde das gemeinsame Volumen des Gases und Wassers gemessen und daraus der Bunsen'sche Absorptionscoefficient berechnet. Ich erhielt auf diese Weise Werthe, welche oft von den Bunsen'schen nur um 1 bis 2 Proc. abwichen, woraus sich schliessen liess, dass das Verfahren für die Zwecke meiner Untersuchungen hinreichend exact war. Fiel diese Bestimmung des Absorptionscoefficienten ungenau aus, so wurde der Versuch aufgegeben.

Wie man nachher die Eudiometerröhre in den Apparat

1) Dieses Verfahren, welches von grosser Wichtigkeit in den Fällen sein wird, wo man es mit einer Flüssigkeit, die wie z. B. eine Salzlösung nicht ausgekocht werden darf, zu thun hat, wird immer seine Berechtigung haben, sobald das zu untersuchende Gas so löslich wie die Kohlensäure und die zu dem Versuch genommene Flüssigkeitsmenge sehr klein im Vergleich zu der Gasmenge ist.

für hohe Drucke einsetzte und die Sättigung unter hohem Drucke erreichte, ist bereits in vorigem Paragraph gesagt worden. Ich muss hier nur ausdrücklich betonen, dass diese Bestimmungen mit äusserster Vorsicht gemacht werden müssen, und dass man nur dann den Resultaten trauen kann, wenn die Versuche mit einer und derselben Flüssigkeitsmenge bei den niedrigsten Drucken angefangen und bis zu den höchsten fortgeführt, nachher in umgekehrter Ordnung wiederholt werden und dieselben Zahlen liefern. Ich begann die Versuche gewöhnlich bei dem Drucke von etwa 5 Atmosphären, ging nachher auf etwa 6, 8, 10 u. s. w. bis — wenn die Temperatur nicht 0° war — 40 Atmosph., dann kehrte ich die Reihenfolge um und schloss mit einem Versuch bei 5 Atmosphären. Ergaben sich aus den heruntergehenden Versuchen Sättigungscoëfficienten, die um mehr als ein paar Procente von den aus den hinaufgehenden Versuchen berechneten Coëfficienten verschieden waren, so wurde die Reihe verworfen. Die ganze Reihe wurde an demselben Tage ausgeführt.

Die Methode ist — wie man sieht — keine leichte, sondern sehr zeitraubend und mühselig. Dringt das Wasser bei einer ungeschickten Druckänderung zwischen Glas und Quecksilber, so ist die Versuchsreihe verdorben. Die Curve, welche die Löslichkeit darstellt, wird bei den höchsten Drucken ihre Neigung ändern. Ist die genommene Wassermenge zu gross, so dauert der Versuch ausserordentlich lange, man hat ein paar Tausend Druckänderungen nötig, um den stationären Zustand zu erreichen, und die Gefahr, dass die Flüssigkeit übersättigt wird, ist sehr gross. Ist die Flüssigkeitsmenge zu klein, so werden die Fehler der Bestimmung dieser Menge merkbar.

Von den zahlreichen Controlversuchen will ich nur den folgenden beschreiben. Man nimmt eine möglichst kleine Menge Flüssigkeit, und hält, indem man sie mit dem Gas immer weiter comprimirt, auf den vorhergewählten Strichen der Eudiometerröhre längere Zeit an und bestimmt jedesmal den zugehörigen Druck. Dann, nachdem man die Flüssigkeit bei einem Drucke von 40—50 Atmosphären gesättigt hat,

vermindert man ganz langsam den Druck, hält wieder auf denselben Strichen an und bestimmt den zugehörigen Druck. Aus den Ablesungen, die man bei dem aufsteigenden Drucke gemacht hat, bekommt man Zahlen, die geringer sind als die Sättigungscoefficienten, da die Flüssigkeit bei keinem Drucke gesättigt war. Aus den Ablesungen, welche bei niedersteigendem Drucke erhalten worden sind, ergeben sich aus dem entgegengesetzten Grunde stets zu grosse Werthe. Der zu bestimmende Zustand liegt zwischen diesen Grenzwerten. Auf diese Weise konnte die Richtigkeit der Gesetze der Löslichkeit ausser jedem Zweifel gestellt werden.

Was die Grenzen der Druckänderungen anbetrifft, so richten sie sich nach der Flüssigkeitsmenge, mit welcher man experimentirt, und nach dem Drucke, unter welchem man arbeitet. Bei den niedrigen Drucken genügt ein Bruchtheil einer Atmosphäre, bei den Drucken von 30—40 Atmosph. ist eine Druckänderung von etwa 5 Atmosph. nothwendig.

Die Berechnung der Versuche geschah auf folgende Weise. Ist die dem Drucke P' entsprechende Sättigung erreicht, so ist die im Eudiometerrohr übrig gebliebene Gasmenge durch den Ausdruck:

$$(VII) \quad \frac{V' (1 + \beta \Theta') (1 - \varepsilon P')}{1 + \gamma \Theta'} P' K'.$$

gegeben, wo ε der Compressibilitätscoefficient des Glases ist, und die anderen Buchstaben dieselbe, resp. analoge Bedeutung wie im Ausdruck (VI) haben. Für die Versuche ist es vortheilhafter, nicht das vom Gase allein eingenommene Volumen V' , sondern das gemeinsame Volumen B des Gases und des Wassers zu messen und anstatt V' in den Ausdruck (VII) $B - H$ einzuführen, wo H das Volumen des Wassers ist. Die Differenz der Ausdrücke (VI) und (VII) dividirt durch H gibt den Sättigungscoeffizienten S , d. h.:

$$(VIII) \quad S = \frac{1}{H} \left[\frac{V (1 + \beta \Theta)}{1 + \gamma \Theta} PK - \frac{V' (1 + \beta \Theta') (1 - \varepsilon P')}{1 + \gamma \Theta'} P' K' \right]$$

oder:

$$(VIII_a) \quad S = \frac{1}{H} \left[\frac{V (1 + \beta \Theta)}{1 + \gamma \Theta} PK - \frac{(B - H) (1 + \beta \Theta') (1 - \varepsilon P')}{1 + \gamma \Theta'} P' K' \right].$$

Der dem Drucke von P' Atmosphären entsprechende Sättigungscoefficient ist also die in Cubikcentimetern bei 0° und einer Atmosphäre gemessene Gasmenge, welche zur Sättigung eines Cubikcentimeters Flüssigkeit unter dem Drucke P' nothwendig ist.

Der Begriff des Sättigungscoefficienten ist von fundamentaler Bedeutung nicht nur für die Darstellung der Absorptionserscheinungen, sondern auch für das Verständniß und die Berechnung der Diffusion der Gase durch absorbirende Substanzen. Um seine Verwechselung, die leider zu oft geschieht, mit dem Bunsen'schen Absorptionscoefficienten ein für alle mal unmöglich zu machen, sei es mir gestattet, daran zu erinnern, dass die Beziehung zwischen diesen beiden Größen folgende ist. Bei den Drucken, die nur sehr wenig von einer Atmosphäre verschieden sind, und bei welchen die absorbierte Gasmenge dem Drucke, unter dem die Absorption stattfindet, näherungsweise proportional ist, gilt die von Bunsen¹⁾ aufgestellte und den in § 3 der ersten Abhandlung entwickelten Principien entsprechend jetzt corrigirte Gleichung:

$$(IX) \quad A = \frac{1}{H} \left[\frac{V(1 + \beta\Theta)}{1 + \gamma\Theta} \frac{P}{P'} K - \frac{V'(1 + \beta\Theta')}{1 + \gamma\Theta'} K' \right],$$

wo A der Bunsen'sche Absorptionscoefficient ist, und P und P' die Drucke, unter welchen die Gasmenge vor und nach der Absorption gemessen worden ist, bedeuten. Will man den Sättigungscoefficienten für den Druck P' wissen, so hat man die Gl. (IX) mit P' zu multipliciren, wodurch man erhält:

$$(X) \quad AP' = \frac{1}{H} \left[\frac{V(1 + \beta\Theta)}{1 + \gamma\Theta} PK - \frac{V'(1 + \beta\Theta')}{1 + \gamma\Theta'} P' K' \right] = S,$$

und wenn $P' = 1$:

$$(XI) \quad A = S.$$

Diese Beziehung, die ich zuerst in meiner Abhandlung „über die Gesetze, nach welchen die Gase sich in flüssigen, festflüssigen und festen Körpern verbreiten“²⁾ entwickelt habe, erweist sich jetzt als nur für Drucke gültig, die sehr

1) Bunsen, l. c. p. 193.

2) v. Wroblewski, Wied. Ann. 2. p. 483. 1877 u. 4. p. 268. 1878.

wenig von einer Atmosphäre verschieden sind, da das Henry-Dalton'sche Absorptionsgesetz, welches die Grundlage sowohl der Bunsen'schen Gleichung wie der Beziehung zwischen diesen beiden Grössen bildet, mit dem Wachsen des Druckes — wie dies gleich gezeigt werden soll — seine Gültigkeit verliert.

§ 12. Vernachlässigungen.

Bei der Berechnung der Versuche habe ich die Compressibilität des Glases vernachlässigt, d. h. das Product $\epsilon'P$ in der Gl. (VIII₄) gleich 0 gesetzt, da man erstens ϵ nicht genau kennt und da zweitens diese Vernachlässigung — wie die Rechnung zeigte — ohne Einfluss auf das Endresultat ist. Eine viel weniger erlaubte Vernachlässigung wurde dadurch begangen, dass die Grösse H , d. h. das Volumen des Wassers als constant angenommen wurde, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist, da dieses Volumen einerseits durch den Druck vermindert, andererseits durch die Sättigung mit der Kohlensäure vergrössert wird. Die Compressibilität des mit der Kohlensäure gesättigten Wassers ist nie gemessen worden und lässt sich vor der Hand gar nicht übersehen. Die Ausdehnung des Wassers durch Sättigung mit der Kohlensäure ist von Mackenzie und Nichols nur bis zu dem Drucke von einer Atmosphäre gemessen worden.¹⁾ Sie fanden, dass sie der absorbirten Gasmenge direct proportional ist. Dieser Ausdehnungscoefficient bei der Temperatur von 12° — bei welcher der Absorptionscoefficient gleich 1,1018 ist — betrug nach der einen Methode 0,001 450, nach der anderen 0,001 406 also im Mittel 0,001 428.

Um uns eine angenehmere Vorstellung von dem Einfluss der gemachten Vernachlässigung zu verschaffen, wollen wir annehmen, dass die Resultate von Mackenzie und Nichols auch für die höchsten Drucke gültig bleiben, und dass die Compressibilität des gesättigten Wassers dieselbe ist wie die des gasfreien. Es soll also bei der Temperatur von 12° C.:

$$H = h \left(1 - \epsilon' P' \right) \left(1 + 0,001 428 \cdot \frac{s}{1,1018} \right)$$

1) Mackenzie u. Nichols, Wied. Ann. 3. p. 134—142. 1878.

sein, wo ϵ' nach Versuchen von Jamin, Amaury und Descamp gleich 0,000 045 7 ist.¹⁾ Aus dem § 13 werden wir erfahren, dass bei der Temperatur von 12,4° C. der Werth von S bei $P' = 20$ Atmosph. 17,11 und bei $P' = 30$ Atmosph. 23,25 ist. Setzt man $h = 1$, so findet man:

$$\begin{aligned}H \text{ bei } 20 \text{ Atmosph.} &= 1,021, \\ " \text{ " } 30 \text{ " } &= 1,029.\end{aligned}$$

Die Versuchsreihe IV lieferte für den Druck von 29,3 Atmosph. $S = 23,191$. Berechnet man diesen Versuch mit Berücksichtigung, dass H im Verhältniss von 1 zu 1,029 vergrössert werden muss, so bekommt man $S = 23,512$, d. h. eine Zahl, die um etwa 1,5 Proc. grösser ist. Daraus ergibt sich, dass die von mir begangene Vernachlässigung bei den Drucken, bis zu welchen ich meine Versuche berechnet habe, noch zulässig war. Ich muss aber ausdrücklich bemerken, dass dies bei einer Flüssigkeit, die die Kohlensäure stärker absorbiert als Wasser, nicht gehen würde.

§ 13. Die Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser. Die Ungültigkeit des Henry-Dalton'schen Gesetzes.

Die Resultate meiner Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt, die bereits der pariser Academie der Wissenschaften am 15. Mai d. J. mitgetheilt war²⁾:

P Druck in Atmosph.	S		$\frac{S}{P}$	
	bei 0°	bei 12,43°	bei 0°	bei 12,43°
1	1,797	1,086	1,797	1,086
5	8,65	5,15	1,730	1,030
10	16,03	9,65	1,603	0,965
15	21,95	13,63	1,463	0,909
20	26,65	17,11	1,332	0,855
25	30,55	20,31	1,222	0,812
30	33,74	23,25	1,124	0,775

Diese Zahlen sind aus sehr vielen Versuchsreihen auf folgende Weise abgeleitet worden. Nachdem jede Reihe auf dem in Quadratmillimeter getheilten Papier gezeichnet

1) Jamin u. Bouthy, Cours de physique (3) 1. p. 166. 1878.

2) v. Wroblewski, Compt. rend. 94. p. 1355. 1882.

worden ist, sind aus der zugehörigen Curve die Sättigungscoëffizienten für Drucke von 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Atmosphären genommen worden. Die in der Tabelle angegebenen Werthe von S sind die Mittel von allen auf diese Weise erhaltenen Werthen. Für den Druck von einer Atmosphäre sind die von Bunsen angegebenen Werthe genommen.

Mit den Bestimmungen bei 0° konnte ich nicht weiter als bis 30 Atmosph. gehen, da bei diesem Drucke die geringste Unvorsichtigkeit bei der Druckänderung genügt, um das Hydrat zu erzeugen und dadurch die Versuchsreihe zu verderben. Hat sich nämlich das Hydrat gebildet, so kann man sich von ihm nicht anders befreien als durch Aufheben des Druckes im Apparate, und da dabei das Wasser auf der ganze Röhre sich ausbreitet, so ist es unmöglich, die Versuchsreihe fortzusetzen. Die Versuche bei $12,43^\circ$ habe ich bis etwa 40 Atmosph. ausgedehnt. Ich begnüge mich hier mit der Mittheilung der Zahlen blos bis zu dem Drucke von 30 Atmosph., da ich die Dimensionen des Apparates abzuändern und die Versuche bis zu dem Liquefactionsdruck der Kohlensäure bei dieser Temperatur in nicht zu ferner Zeit auszudehnen denke.

Aus der Tabelle ergeben sich folgende zwei Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser:

1) Bleibt die Temperatur constant und wächst der Druck, so wächst der Sättigungscoëfficient bei weitem langsamer als der Druck und nähert sich einem Grenzwerth.

2) Bleibt der Druck constant, so wächst der Sättigungscoëfficient, wenn die Temperatur sinkt.

Das Vorhandensein eines Grenzwerthes der Löslichkeit lässt sich sowohl aus dem Verlauf der Sättigungscurve schliessen, als auch aus der Thatsache, dass die flüssige Kohlensäure sich mit dem Wasser nicht mischt. Ob dieser Grenzwerth für jede Temperatur derselbe ist oder nicht, dies kann nur durch weitere Untersuchungen entschieden werden. Und gerade aus diesem Grunde wird es wichtig sein, die Versuche bei höheren Temperaturen bis zu dem

Liquefactionsdrucke, soweit dies durch die Bildung des Hydrats nicht gestört wird, zu treiben.¹⁾

Aus diesen Gesetzen ergibt sich, dass das von Henry und Dalton aufgestellte Absorptionsgesetz, nach welchem die Menge des absorbirten Gases dem Drucke proportional sein soll, für Kohlensäure und Wasser ungültig ist.

§ 14. Kritik der Versuche von Khanikof und Louguinine.

Ehe wir zur Besprechung weiterer Consequenzen der Gesetze der Löslichkeit übergehen, müssen wir eine ältere Arbeit, die sich auf die Absorption der Kohlensäure durch Wasser bezieht, der Kritik unterwerfen. Die Resultate dieser Arbeit, welche von Khanikof und Louguinine vor 15 Jahren im Laboratorium und unter der persönlichen Leitung von Regnault ausgeführt wurde²⁾, sind fast in alle Lehrbücher der Physik und Chemie übergegangen und haben wesentlich zur Verbreitung falscher Vorstellungen über die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten beigetragen. Der Fall wird um so interessanter, als die Resultate nicht etwa die Folge der falsch angestellten Versuche sind, sondern auf der Anwendung falscher Prinzipien zur Berechnung der Gasmengen unter hohem Drucke beruhen. Diese Resultate verschwinden, sobald man die Versuche von Khanikof und Louguinine mit Hülfe der im § 3 der ersten Abhandlung aufgestellten Gleichungen für das Messen der Gase unter hohen Drucken berechnet.

Die genannten Forscher suchten die Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser bei Drucken bis zu vier Atmosph. und bei der Temperatur von 15° C. zu bestimmen. Die Resultate ihrer Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

1) Das Vorhandensein dieses Grenzwertes ergibt sich ebenfalls aus dem Zusammenhange zwischen der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit und der in dieser Flüssigkeit gelösten Gasmenge. Man sehe meine Noten über diesen Zusammenhang in Compt. rend. 95. p. 284—287 u. p. 342 bis 343. 1882.

2) Khanikof und Louguinine, Ann. d. chim. et d. phys. (4) 11. p. 412—433. 1867.

P Druck in Atmosphär.	S Sättigungs- coëff. bei 15°	$\frac{S}{P}$	P Druck in Atmosphär.	S Sättigungs- coëff. bei 15°	$\frac{S}{P}$
0,9180	0,9441	1,0283	2,8798	3,1764	1,1029
1,0645	1,1619	1,0915	3,1171	3,4857	1,1182
1,6966	1,8647	1,0991	3,3605	3,7152	1,1055
1,934	2,1623	1,1180	3,603	4,0081	1,1110
2,6343	2,9076	1,1037	4,0914	4,5006	1,1000

Sie haben aus diesen Zahlen geschlossen, dass der Sättigungscoëfficient etwas schneller als der Druck wächst.

Die experimentelle Seite der Untersuchung bedarf keiner Kritik, da die genannten Forscher selbst die Mängel ihrer Methode angegeben haben. Sie konnten keine Controlversuche machen, da ihre Methode ihnen nicht gestattete, die Versuche in umgekehrter Ordnung auszuführen. Sie machten die Bestimmungen nur bei wachsendem Drucke, nie aber bei abnehmendem. Andererseits waren sie nie sicher, ob die Wassermenge, die zu einer und derselben Versuchsreihe diente, nicht mit dem zunehmenden Drucke wuchs, und ob das so schnelle Wachsen des Sättigungscoëffienten nicht theilweise diesem sehr möglichen Fehler zuzuschreiben war.¹⁾ Ich erlaube mir nur eins hervorzuheben, was die Verfasser nicht erwähnt haben. Während aus ihren Versuchen der Absorptionscoëfficient (durch Interpolation zwischen den Werthen von S für $P = 0,91804$ und $P = 1,0645$) sich zu 1,11 ergibt, liefern die Bunsen'schen Bestimmungen 1,002, d. h. einen Werth, welcher um etwa 11 Proc. kleiner ist. Diese so grosse Differenz scheint mir nicht zu Gunsten der Methode zu sprechen.

Der Irrthum aber, auf welchem die Resultate von Khanikof und Louguinine beruhen, ist, wie gesagt, anderswo zu suchen. Um die Versuche zu berechnen, benutzten sie die Gleichung:

$$(A) \quad S = \frac{1}{H} \left(\frac{VP}{1 + \gamma\Theta} - \frac{V'P'}{1 + \gamma'\Theta} \right),$$

wo S , H , V , V' , P , P' , Θ und γ dieselbe Bedeutung wie in der Gl. (VIII) haben. $VP/(1 + \gamma\Theta)$ stellt also die bei

1) Um die Möglichkeit dieses Fehlers zu verstehen, sehe man die Originalabhandlung.

gewöhnlichem Druck gemessene und mit Hülfe des Ausdehnungscoefficienten γ , welchen die Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre hat, auf 0° reducire Gasmenge dar. Obgleich dieser Ausdruck mit dem Coefficienten K nicht multiplizirt ist, so ist doch der dadurch begangene Fehler verschwindend klein, da K bei dem Drucke von einer Atmosphäre sich sehr wenig von Eins unterscheidet. Ganz anders steht es mit dem Ausdruck $V'P'/(1 + \gamma'\Theta)$, welcher die Gasmenge unter dem Drucke P' (welcher grösser ist als der atmosphärische) darstellen soll. Dieser Ausdruck liefert nicht nur einen zu kleinen Werth wegen der Vernachlässigung von K , sondern auch dadurch, dass Khanikof und Louguinine infolge einer falschen Ueberlegung zur Reduction auf 0° den Ausdehnungscoefficienten nehmen, welchen die Kohlensäure bei dem Drucke P' besitzt. Um diesen doppelten Irrthum deutlicher zu machen, sei es mir gestattet, hier ein kleines Zahlenbeispiel anzuführen. Es sei das von dem Gase, welches sich unter dem Drucke von 4,7225 Atmosphären befindet und die Temperatur von 13° hat, eingenommene Volumen gleich Eins. Dann ist die Gasmenge — den in § 3 der ersten Abhandlung entwickelten Gleichungen zufolge — gleich $(V / (1 + \gamma\Theta))PK = 4,601$, da $\gamma = 0,00371$ und $K = 1,021$ ist. Nach Khanikof und Louguinine soll aber diese Menge gleich $(V / (1 + \gamma'\Theta))P = 4,498$ sein; da $\gamma' = 0,0038598$ ist und an den Factor K gar nicht gedacht wird. Die genannten Forscher waren von der Richtigkeit ihres Verfahrens so überzeugt, dass sie Bunsen einen Vorwurf daraus machten, die Tabelle für $1 + 0,00366 \cdot \Theta$ seinem Werthe beigefügt zu haben.

Nun ist klar, dass bei dieser Art der Berechnung der Sättigungscoefficient zu gross ausfällt, und dass der Fehler procentisch um so grösser wird, je grösser der Druck ist, da sowohl der nicht beachtete Multiplikator K wie der falsch benutzte Divisor $1 + \gamma'\Theta$ mit dem Drucke wachsen. Berechnet man das zweite Glied auf der rechten Seite der Gl. (A) auf richtige Weise, so bekommt man anstatt der vorhergehenden Tabelle die folgende:

<i>P</i>	<i>S</i>	$\frac{S}{P}$	<i>P</i>	<i>S</i>	$\frac{S}{P}$
1,6966	1,8278	1,0773	3,1171	3,3647	1,0794
1,934	2,1162	1,0941	3,3605	3,601	1,0716
2,6343	2,8071	1,0655	3,603	3,8519	1,0691
2,8798	3,0804	1,0696	4,0914	4,3584	1,0652

§ 15. Die Uebersättigung.

Die Grösse der für einen gegebenen Druck möglichen Uebersättigung zu bestimmen, war nicht der Zweck meiner Untersuchungen. Ich habe mich mit dieser Frage nur gelegentlich beschäftigt. Der Begriff der Uebersättigung ist übrigens keiner präzisen Definition fähig, da die Sache immer davon abhängt, wieviel man Flüssigkeit zu dem Versuche genommen hat, und unter welchen Bedingungen sie sich befindet. Je grösser nämlich die Flüssigkeitsmenge ist, desto leichter lässt sie sich übersättigen, und desto schwieriger ist es, durch blosse Druckabnahme das absorbirte Gas aus ihr zu entfernen. Dass der Zustand der Ruhe die Uebersättigung begünstigt und derjenige der Bewegung der Flüssigkeit sie aufhebt, versteht sich von selbst.

Ich will hier nur eine Bemerkung machen, die sich übrigens aus den Gesetzen der Löslichkeit ergibt: die Uebersättigung (gemessen in Procenten der dem Drucke *P* entsprechenden Sättigung *S*) kann bei niedrigen Drucken bedeutend grösser sein als bei höheren; sie erreicht ebenfalls einen grösseren Werth bei niedrigeren Temperaturen als bei höheren.

§ 16. Der Satz von der Bildung der Hydrate der Gase.

Obgleich man seit langer Zeit weiss, dass manche Gase — wie z. B. Chlor, Brom, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff — unter hinreichendem Drucke und bei einer hinreichend niedrigen Temperatur eine Verbindung mit Wasser eingehen¹⁾, so ist doch bis jetzt nie die Frage nach den Bedingungen gestellt worden, die erfüllt werden müssen, damit

1) Vgl. Wöhler, Lieb. Ann. 85. p. 374—376. 1853.

die Bildung des Hydrates zu Stande kommt. Ich habe deshalb folgenden Satz aufgestellt:

Das Wasser kann nur dann in das Hydrat eines Gases verwandelt werden, wenn es in der Lösung diejenige Gasmenge enthält, welche der Zusammensetzung des Hydrates entspricht.¹⁾

Dieser Satz kann selbstverständlich nur für Verbindungen gültig sein, welche, um zu Stande zu kommen, eines Druckes bedürfen.

§ 17. Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser und der Bildung des Hydrates der Kohlensäure.

Die Anwendung des im vorigen Paragraphen auseinandergesetzten Satzes auf das Hydrat der Kohlensäure zeigt einen merkwürdigen Zusammenhang zwischen den Gesetzen der Löslichkeit des Gases und der Bildung des Hydrates und erklärt alle Eigenthümlichkeiten, welche die Bildung dieses Hydrates begleiten, und welche in § 7 der ersten Abhandlung kurz zusammengefasst worden sind.

Der Zusammensetzung des Hydrates $\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ entspricht die Löslichkeit $S = 155$ oder mit anderen Worten: Das Wasser kann sich nur dann in dieses Hydrat verwandeln, wenn ein Volumen Wasser 155 Volumina CO_2 (gemessen bei 0° und einer Atmosphäre) enthält.

Ein Blick auf die Tabelle des § 13 zeigt, dass diese Löslichkeit durch den Druck allein nicht erreicht werden kann. Bei 0° erreicht die Löslichkeit unter dem Drucke von 30 Atmosphären nur den Werth von 33,74. Aus dem Verlaufe der Löslichkeitscurve kann geschlossen werden, dass die Erreichung des Liquefactionsdruckes die Löslichkeit nicht sehr merklich vergrössert. Andererseits mischt sich die flüssige Kohlensäure mit dem Wasser nicht. Daraus folgt, dass das Hydrat $\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ bei 0° durch den Druck allein nicht erzeugt werden kann, was die Erfahrung auch bestätigt. Noch weniger kann dieses Hydrat bei einer höheren Tem-

1) v. Wroblewski, Compt. rend. 94. p. 1356. 1882.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVIII.

peratur durch Druck allein erzeugt werden, da dann die nothwendige Löslichkeit noch weniger zu erreichen ist.

Aus den Gesetzen der Löslichkeit folgt aber, dass die Löslichkeit des Gases wächst, wenn die Temperatur sinkt. Wäre es deshalb möglich, das Wasser, ohne es gefrieren zu lassen, bedeutend unter 0° abzukühlen, so würde die zur Bildung des Hydrates nothwendige Löslichkeit erreicht werden. Diese Bedingung wird an der Berührungsstelle der Kohlensäure mit dem Wasser durch plötzliche Expansion des Gases erfüllt. Ehe die durch diese Expansion abgekühlte äusserst dünne Schicht des Wassers Zeit hat, zu gefrieren, verwandelt sie sich in das Hydrat.

Dies erklärt uns, warum das Hydrat der Kohlensäure nur an der Wand der Eudiometerröhre, wo die Wasserschicht äusserst dünn ist, oder noch höchstens an der freien Oberfläche des Wassers sich bildet, und warum es nicht möglich ist, eine etwas grössere Menge Wasser in Hydrat zu verwandeln.¹⁾

Wenn wir jetzt die Frage nach den Bedingungen stellen, bei welchen die Bildung des hypothetischen Hydrates $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ — vorausgesetzt, dass seine Existenz möglich ist — zu erwarten wäre, so sehen wir, dass dazu die Erreichung der Löslichkeit $S = 1236$ nothwendig ist. Nun ist aber wenig Hoffnung vorhanden, dass es gelingen wird, das Wasser bis zur Erreichung dieser Löslichkeit abzukühlen, ohne es dabei vorher gefrieren zu machen.

§ 18. Die wahrscheinliche Allgemeinheit der Gesetze der Löslichkeit.

Zum Schluss sei es mir gestattet, ein paar Bemerkungen über die wahrscheinliche Allgemeinheit der Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser zu machen. Es hat bereits Berthelot²⁾ ganz richtig bemerkt, dass die Gesetze

1) Macht man den Versuch mit einer grösseren Menge Wasser und sucht es durch eine Reihe von Expansionen in seiner ganzen Masse abzukühlen, so gefriert das Wasser, ehe die nothwendige Sättigung erreicht ist.

2) Berthelot, Mécan. chim. 2. Livre IV. Chap. VII.

der Löslichkeit sowohl für jedes Gas und eine und dieselbe Flüssigkeit wie für ein und dasselbe Gas und verschiedene Flüssigkeiten ganz andere sein können. Andererseits haben die Untersuchungen von Bunsen gezeigt, dass für jedes Gas und jede andere Flüssigkeit eine andere Interpolationsformel zur Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Löslichkeit des Gases und der Temperatur aufgestellt werden muss. Wenn man aber nur den allgemeinen Charakter der Curven, der diesen Formeln entspricht, berücksichtigt, so erscheint das zweite Gesetz der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser als ein Gesetz von ganz allgemeiner Natur. Soweit meine Orientierungsversuche reichen, gibt es keinen einzigen Fall, wo die Löslichkeit des Gases mit dem Sinken der Temperatur abnehmen würde. Nach Bunsen's Versuchen wäre der Absorptionscoefficient des Wassers für den Wasserstoff zwischen 0° und 20° C. von der Temperatur unabhängig.¹⁾ Diesem Resultate ist aber kein Vertrauen zu schenken, da aus dem Verhalten des Wasserstoffs im Alkohol geschlossen werden darf, dass die Abhängigkeit von der Temperatur in diesem Falle nur sehr gering sein kann und in den Versuchen von Bunsen durch Beobachtungsfehler verdeckt ist.

Ganz anders aber kann es mit dem ersten Gesetze sein, welches den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit des Gases und dem Drucke, unter welchem das Gas sich befindet, angibt. Hier kann die Form der Zunahme der Löslichkeit des Gases mit dem wachsenden Drucke wesentlich davon abhängen, ob ein Grenzwert für die Löslichkeit des Gases in der betreffenden Flüssigkeit vorhanden ist oder nicht. Bei den Flüssigkeiten, welche mit der flüssigen Kohlensäure nicht mischbar sind, wird das erste Absorptionsgesetz für die Kohlensäure dieselbe allgemeine Form behalten wie für dasselbe Gas beim Wasser. Ganz anders kann es sich aber gestalten bei den Flüssigkeiten, die, wie z. B. Alkohol, Terpentinöl, Chloroform, Aether, in jedem Verhältniss mit der flüssigen Kohlensäure mischbar sind.

Die Feststellung der Gesetze der Löslichkeit der Kohlen-

1) Bunsen, l. e. p. 210.

säure in der zweiten Classe von Flüssigkeiten wird der Ge-
genstand des nächsten Theiles dieser Untersuchungen sein.

Paris, August 1882.

Nachschrift. Seit der Zeit, als die Resultate der in diesen Abhandlungen beschriebenen Untersuchungen durch die Comptes rendus publicirt worden sind, hat sich die Anzahl der bis jetzt bekannten Hydrate der Gase durch neue Entdeckungen vermehrt. Zuerst hat de Forcrand das bereits im Jahre 1840 durch Wöhler¹⁾ beschriebene Hydrat des Schwefelwasserstoffes untersucht.²⁾ Er hat versucht, die Zusammensetzung des Hydrates direct zu ermitteln und gibt Zahlen an, welche zwischen $H_2S + 12,4H_2O$ und $H_2S + 16,6H_2O$ schwanken. Die Curve des kritischen Druckes für dieses Hydrat ist sowohl von de Forcrand wie von Cailletet und Bordet³⁾ bestimmt worden. Die Zahlen differiren aber stark voneinander. Während de Forcrand für die Temperatur von $25^{\circ}C$. den Druck von elf Atmosphären angibt, finden ihn Cailletet und Bordet zu 16 Atmosphären.

Dann haben Cailletet und Bordet⁴⁾ eine Anzahl von Verbindungen beschrieben, die durch Druck und Expansion erzeugt werden. Zwischen diesen Verbindungen ist das Hydrat des Phosphorwasserstoffes besonders beachtenswerth. Es wird genau auf dieselbe Weise erhalten wie das Hydrat der Kohlensäure, nur braucht die Temperatur nicht so niedrig und der Druck nicht so hoch wie beim letztgenannten Hydrat zu sein. Alle diese Verbindungen sind leider direct nicht analysirbar, und von der Ausführung der Analyse nach meiner Methode und in meinem Apparate kann keine Rede sein, solange alle dazu nothwendigen Hilfszahlen fehlen.

Universität Krakau, October 1882.

1) Wöhler, Lieb. Ann. **33**. p. 125. 1840.

2) de Forcrand, Compt. rend. **94**. p. 967. 1882. Ausführlich in Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Paris. 1882.

3) Cailletet et Bordet, Compt. rend. **95**. p. 58—61. 1882.

4) Cailletet et Bordet, l. c.

VIII. Zu K. Strecker's Abhandlungen:
Die specifische Wärme der gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom, Jod u. s. w.;
 von Ludwig Boltzmann in Graz.

Schon die erste Experimentaluntersuchung des Hrn. Strecker¹⁾ habe ich mit meinen Rechnungen²⁾ verglichen, nach denen sich das Verhältniss der specifischen Wärmen eines Gases gleich 1,67, 1,4 oder 1,33 ergibt, wenn dessen Moleküle starre Kugeln, resp. Rotationskörper oder andere starre Körper sind. Seitdem hat Hr. Strecker eine Reihe neuer Beobachtungen über das Verhältniss der specifischen Wärmen zweiatomiger Gase veröffentlicht.³⁾ Bei der grossen Uebereinstimmung der von ihm für dieses Verhältniss gefundenen Zahlen (vgl. dessen Tabelle IV) mit den von mir theoretisch berechneten (in einigen Fällen 1,4 in anderen Fällen 1,33) kann wohl kaum mehr ein Zweifel sein, dass sich die Moleküle derjenigen Gase, bei denen die specifische Wärme überhaupt constant ist (und dies scheinen wieder alle Gase mit ein- und zweiatomigen Molekülen zu sein), bezüglich ihrer inneren Bewegung nahezu wie starre Körper verhalten. Die Beobachtung Strecker's am Chlorgas wird durch Versuche Martini's⁴⁾ bestätigt, welcher für dieses Gas das Verhältniss der specifischen Wärmen gleich 1,336 und 1,319 findet. Hiernach würden sich die Moleküle des Quecksilbers wie Kugeln, die des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs, Kohlenstoffs und deren zweiatomic Verbindungen, sowie auch des Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffs wie Rotationskörper, die des Chlors, Jods, Broms und deren Verbindungen untereinander wie feste Körper verhalten, die nicht Rotations-

1) Strecker, Wied. Ann. **13**. p. 20. 1881.

2) Boltzmann, Wien. Ber. **74**. p. 553. 1876. Pogg. Ann. **160**. p. 175. 1877. Wied. Ann. **13**. p. 544. 1881.

3) Strecker, Wied. Ann. **17**. p. 85. 1882.

4) Martini, Atti d. R. Ist. Ven. **5**. p. 7, 15. u. Riv. Scient. Industr. **13**. p. 146 u. 181. 1881. Beibl. **5**. p. 564. 1881.

körper sind. Dass damit der Linienreichthum der Spectra dieser Substanzen ganz wohl vereinbar ist, habe ich a. a. O. bereits besprochen. Dagegen verhalten sich nach den Versuchen von A. Wüllner¹⁾ die drei- und mehratomigen Moleküle entschieden anders, denselben schliesst sich nach de Lucchi²⁾ auch der Phosphordampf an. Gleichwohl scheint es fast, als ob auch bei diesen für niedere Temperaturen sich das Verhältniss der Wärmecapacitäten der Grenze 1,33 nähern würde; dann müssten sich ihre Moleküle bei niederen Temperaturen ebenfalls wie starre Körper verhalten, die nicht Rotationskörper sind, dagegen müsste bei höheren Temperaturen entweder der Zusammenhang der Atome mehr gelockert werden oder sonst eine mehr Energie consumirende Veränderung eintreten, welche die intramoleculare Wärme vergrössert. Näherer Aufschluss hierüber ist wohl wieder nur vom Experimente zu erwarten. Besonders wäre die Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen für Schwefel-, Natrium-, Kalium-, Chlorkalium-, Chloräsiumdampf, dann für N_2O , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 etc. bei sehr tiefen und sehr hohen Temperaturen, endlich die Untersuchung, ob das Verhältniss der specifischen Wärmen des Phosphordampfes ebenfalls mit der Temperatur veränderlich ist, wünschenswerth. Nach den schönen Versuchen von Kundt und Warburg über den Quecksilberdampf wären derartige Leistungen am ersten von der Kundt'schen Staubfigurenmethode zu hoffen, welcher die mechanische Wärmetheorie schon so viele wichtige Aufschlüsse verdankt.

1) A. Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 231. 1878.

2) de Lucchi, Atti d. R. Ist. Ven. 5. p. 21. 1881. Beibl. 6. p. 221. 1882.

IX. Ueber das Leuchten der Flamme; von W. Siemens.

(Vorgelegt d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin am 9. Nov. 1882.)

Das Licht, welches von verbrennenden Gasen ausgeht, die mit heller Flamme leuchten, ist bekanntlich eine secundäre Erscheinung. Es sind die durch die hohe Temperatur der Verbrennung ausgeschiedenen und zum Glühen gebrachten festen oder auch flüssigen, in der Flamme suspendirten Bestandtheile, von denen die hellen Lichtstrahlen ausgehen. Gase, welche keine festen oder flüssigen Bestandtheile beim Glühen ausscheiden oder durch den Verbrennungsvorgang erzeugen, verbrennen durchgehends mit einer relativ schwach leuchtenden Flamme von bläulicher, aber je nach der verbrennenden Gasart verschiedener Farbe. Man pflegt die Ursache dieses Leuchtens einfach damit zu erklären, dass das durch die Verbrennung hoch erhitzte Gas selbst glühe. Versuche darüber, ob hoch erhitzte, reine Gase wirklich Licht ausstrahlen, sind meines Wissens bisher nicht mitgetheilt. Betrachtungen über die Lichtheission der Sonne, die sich an die Sonnentheorie meines Bruders C. Wilhelm Siemens anknüpfen, und über welche ich der Academie binnen Kurzem eine Mittheilung zu machen gedenke, und gelegentliche Beobachtungen liessen es mir unwahrscheinlich erscheinen, dass erhitzte Gase selbst leuchten, und ich beschloss, darüber einige Versuche anzustellen. Sollten die Versuche einen entscheidenden Charakter erhalten, so mussten sie bei Temperaturen angestellt werden, welche höher waren, als diejenige, welche durch die leuchtende Verbrennung erzeugt wird. Ich überzeugte mich bald, dass aus diesem, sowie aus anderen Gründen im Laboratorium anzustellende Versuche kaum ein befriedigendes Ergebniss erwarten liessen. Dagegen schienen mir die grossen, mit Schwelgas geheizten Regenerativöfen der Glasfabrik meines Bruders Friedrich Siemens in Dresden vorzüglich zur Anstellung solcher Versuche geeignet. Mein Bruder ging bereitwillig auf meinen Wunsch, mit einem solchen Ofen einen Versuch anzustellen, ein und fand meine

Erwartung in vollem Maasse bestätigt. Es wurde ein zur Hartglasfabrikation nach der Methode meines Bruders dienender Regenerativofen verwendet, der in einem abgesonderten Raume stand, welcher in der Nacht vollkommen dunkel zu machen war. Der Ofen hatte eine rechteckige Herdsohle von circa $2\frac{1}{2}$ m Länge und $1\frac{1}{2}$ m Breite und eine grösste Höhe des Ofenraumes von circa 160 cm. In der Mitte jeder der langen Seiten des Ofens befanden sich gegenüberstehende Oeffnungen, welche einen freien Durchblick durch den Ofenraum gestatteten. Der Ofen konnte mit Leichtigkeit so hoch erhitzt werden, als die aus besonders feuerfesten Steinen gebildeten Ofenwände gestatteten. Es ist dies die Stahlschmelzhitze, welche zwischen 1500 und 2000° C. beträgt. War diese Temperatur erreicht, und wurde darauf der weitere Zutritt von Gas und Luft zum Ofen abgestellt, so erhielten die heissen Wände des Ofens die Temperatur des Inneren längere Zeit auf einer ziemlich gleichen Höhe, wenn jeder Luftwechsel verhindert wurde. Vor die Ofenöffnungen wurde nun eine Reihe von gut berussten Schirmen aufgestellt, mit einer centralen Oeffnung, welche einen Durchblick durch den heissen Ofen gestattete, ohne dass von den Ofenwänden ausgehende Strahlen das Auge treffen konnten. Nachdem der Ofen überall vollständig abgedichtet und alles Licht aus dem Raume entfernt war, so dass vollständige Finsterniss in demselben herrschte, ergab sich, dass von der hoch erhitzten Luft im Ofen nicht der geringste, dem Auge bemerkliche Lichtschein ausging. Wurde eine leuchtende Flamme in den Raum gebracht, so genügten schon die durch dieselbe erzeugten Reflexe, das Gesichtsfeld schwach zu erleuchten. Zum Gelingen des Versuches war es nothwendig, im Ofen jede Verbrennung zu beseitigen und solange zu warten, bis die Ofenluft möglichst staubfrei war. Jede Flamme im Ofen, auch wenn sie scheinbar nicht bis in die Gesichtslinie reichte, und die geringste Staubmenge in demselben erhellten das Gesichtsfeld.

Als Resultat dieser Versuche meines Bruders musste angenommen werden, dass die bisherige Anschauung, dass hoch erhitzte Gase selbst leuchten, nicht richtig ist. In dem

Ofen befanden sich die Producte der früheren Verbrennung, gemischt mit atmosphärischer Luft, also Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf. Wenn auch nur eines dieser Gase selbstleuchtend wäre, so müsste das Gesichtsfeld stets erhellt gewesen sein. Sind die Gase aber nicht selbstleuchtend bei der Verbrennungstemperatur, so kann das schwache Licht, welches die Flamme verbrennender Gase zeigt, die keine festen oder flüssigen Bestandtheile ausscheiden, nicht als Glühscheinung der erhitzen Verbrennungsproducte erklärt werden. Es erschien mir dann auch wahrscheinlich, dass erhitze Gase ebenso wenig Wärme als Lichtstrahlen aussenden würden. Um auch hierüber einen Versuch anzustellen, und um mich durch eigene Beobachtung von der Richtigkeit der von meinem Bruder constatirten That-sache zu überzeugen, begab ich mich mit Hrn. Dr. Frölich nach Dresden. Hinsichtlich des Leuchtens der heissen Ofengase erhielten wir im allgemeinen dieselben Resultate, die mein Bruder und dessen Ingenieur Hr. Herrmann, welcher sich den Versuchen mit grossem Eifer und Verständniss gewidmet hatte, erhalten hatten. Allerdings blieb das Gesichtsfeld nicht immer ganz dunkel, und es gelang oft nur für kurze Zeit, dies zu beobachten. Bei der grossen Empfindlichkeit des durch die herrschende Dunkelheit geschärften Auges und bei der Unmöglichkeit, jede mit Staubbewegung verbundene Luftbewegung im Ofen zu verhindern, sowie jeden weiteren Gaszutritt abzusperren, ist dies auch leicht erklärlich. Wir haben aber wiederholt völlige Dunkelheit des Gesichtsfeldes constatirt. Leider misslangen die Versuche, durch empfindliche Thermosäulen die Frage der Emission von Wärmestrahlen durch hoch erhitze Gase zur Entscheidung zu bringen. Die geringe Grösse der Oeffnungen, sowie die erhebliche Entfernung vom Ofen, in welcher die Thermosäule aufgestellt werden musste, verringerten die Empfindlichkeit der Messung derart, dass zwischen der leuchtenden Flamme und der erhitzen Luft kein Unterschied nachgewiesen werden konnte.

Ich überzeugte mich aber später durch einen anderweitigen, ganz einfachen Versuch, dass meine Vermuthung

eine irrige war. Es wurde eine gewöhnliche Gaslampe mit ringförmigem Brenner und kurzem Glascylinder durch ein vor derselben aufgestelltes dickes Brett derartig abgeblendet, dass das Brett die ganze Lampe nebst Glascylinder verdeckte. Eine empfindliche Thermosäule wurde nun derart aufgestellt, dass die Axe des Rohres, in welchem die Thermosäule angebracht war, etwas höher lag als die obere Kante des Brettes. Das Rohr war mit einer Blende versehen und um eine verticale Axe drehbar. Da die Zimmerwände ziemlich gleiche Temperatur hatten, so war die Ablenkung des eingeschalteten empfindlichen Spiegelgalvanometers nur unbedeutend, wenn die Rohraxe so eingestellt war, dass der von der Flamme emporsteigende heisse Luftstrom nicht in dem durch die Blende beschränkten Gesichtsfelde der Thermosäule lag. Wurde aber die letztere so gedreht, dass die Visirlinie in den heissen Luftstrom fiel, so trat sofort eine Ablenkung ein, die erst wieder zurückging, wenn durch weitere Drehung der Thermosäule oder durch Zurückdrehung derselben der heisse Luftstrom wieder aus dem Gesichtsfelde entfernt wurde. Dasselbe Resultat wurde erzielt, wenn die Lampe selbst hinter dem dieselbe verdeckenden Brette verschoben, und abwechselnd in das Gesichtsfeld gebracht oder aus demselben entfernt wurde. Dass die von heissen Gasen ausgehende Wärmestrahlung im Vergleich mit der von gleich heissen festen Körpern ausgehenden nur sehr klein ist, zeigt die grosse Ablenkung der Scala des Galvanometers, welche eintritt, wenn ein Stück feinen Drahtes oder ein anderer fester Körper in den heissen Luftstrom gehalten wird. Andererseits ist sie aber doch viel zu bedeutend, um annehmen zu können, dass nur im Luftstrome suspendirte Staubtheile die Wärmestrahlung veranlassten.

Es liegt nahe, zu fragen, ob nicht die Lichtausstrahlung heisser Gase in ähnlicher Weise wie die Wärmestrahlung nur außerordentlich schwach und dadurch leicht zu übersehen wäre, wenn die Temperatur nicht sehr hoch ist. Diese Möglichkeit muss allerdings zugegeben werden, und es ist sehr wünschenswerth, dass die Versuche bei noch weit höheren Temperaturen und mit schärferen Hülfsmitteln wiederholt

werden, um die Temperaturgrenze festzustellen, bei welcher erhitzte Gase unzweifelhaft selbstglühend werden. Die That-sache, dass Gase bei einer Temperatur von mehr als 1500° C. noch nicht leuchten, beweist jedoch, dass das Glühen der Flamme nicht als Selbstglühen der Verbrennungsproducte zu erklären ist. Dafür spricht auch schon die Betrachtung der Flamme selbst. Wenn man für schnellere Mischung der zur Verbrennung gelangenden Gase sorgt, so wird die Flamme kürzer, weil der Verbrennungsprocess schneller verläuft, und gleichzeitig heißer, weil weniger kalte Luft mit den verbrennenden Gasen gemischt wird. In gleicher Weise wird die Flamme verkürzt und heißer, wenn die Gase vor der Verbrennung stark vorgewärmt werden. Da die aufsteigenden Verbrennungsproducte noch einige Zeit die Temperatur der Flamme nahezu beibehalten, so müsste ein umgekehrtes Verhalten stattfinden, wenn die Gase selbstleuchtend wären. Das Leuchten der Flamme hört aber in einer scharfen Begrenzungslinie über derselben auf und fällt offenbar mit der Vollendung der chemischen Action zusammen. Es muss mit-hin diese selbst und nicht die durch dieselbe erzeugte Erhitzung der Verbrennungsproducte die Ursache des Leuchtens sein. Nimmt man an, dass die Gasmoleküle mit einer Aetherhülle umgeben sind, so muss bei der chemischen Verbindung zweier oder mehrerer solcher Moleküle auch eine veränderte Lage-rung der Aetherhüllen derselben eintreten. Die hierdurch bedingte Bewegung der Aethertheilchen muss sich durch Schwingungen ausgleichen, welche die Ausgangspunkte der Licht- und Wärmewellenzüge bilden können. In ganz ähnlicher Weise kann man sich die Lichterscheinung vorstellen, welche stets auftritt, wenn ein electrischer Strom durch Gase fortgeleitet wird. Wie ich schon vor längerer Zeit bei der Beschreibung des Ozonapparates auseinandergesetzt habe¹⁾, werden alle Gase Leiter der Electricität, wenn das ihnen zustehende, von mir so bezeichnete Polarisationsmaximum überschritten wird. Es besagt dies, dass das Dielectricum nur eine von seiner Natur, d. i. bei Gasen von

1) W. Siemens, Pogg. Ann. 102. p. 66. 1857.

ihrer Dichtigkeit abhängige Menge Electricität zu übertragen vermag, und dass bei grösserer Steigerung der Potentialdifferenz der Vorgang der Fortleitung der Electricität durch das Dielectricum eintritt. Verhindert man beim Luftcondensator die Funkenbildung wie beim Ozonapparat durch eine zwischen die Collectorplatten eingeschobene Glas- oder Glimmerplatte, so tritt in der Luftsicht bei Ueberschreitung einer bestimmten, vom Abstande der Platten und der Dichtigkeit des Gases abhängigen Spannungsdifferenz eine Glühscheinung in der ganzen Gasmenge ein, welche sich bei der Entladung des Condensators wiederholt. Es ist dann für diese Potentialdifferenz das Gas ein Leiter der Electricität geworden, und das Dielectricum des Condensators besteht jetzt nur noch aus der Glas- oder Glimmerplatte, welche ein weit höheres Polarisationsmaximum hat, also erst viel später leitend wird, wie das Gas. Da der durch Gas geleitete Strom stets mit chemischer Action verbunden zu sein scheint, so könnte man sich die Glühscheinung in ähnlicher Weise wie bei der Flamme durch oscillirende Umlagerung der Aetherhüllen der Gasmoleküle, durch welche der Uebergang der Electricität vermittelt wird, erklären. Es wäre dann das Flammenlicht mit demselben Rechte electrisches Licht zu nennen, wie das Licht der Ozonröhre oder der Geissler'schen Röhre, welche sich von ersterer principiell nur dadurch unterscheidet, dass sie ein Dielectricum von äusserst geringem Polarisationsmaximum enthält. Für diese Ueber-einstimmung der Ursache des Leuchtens der Flamme und der von electrischen Strömen durchflossenen Gase spricht auch die Gleichartigkeit der Flammenerscheinung in Stärke und Lichtfarbe.

X. Destillation im Vacuum; von A. Schuller.

(Vorgetragen in der Sitzung der ungar. Acad. d. Wiss. am 13. Nov. 1882.

(Hierzu Taf. III Fig. 14—16.)

Die vor zwei Jahren veröffentlichte selbstthätige Quecksilberluftpumpe¹⁾ ermöglicht, solche Arbeiten ohne unverhältnismässigem Zeitverlust auszuführen, die nicht nur ein sehr vollkommenes Vacuum, sondern auch lange anhaltendes Evakuiren voraussetzen. Dieser Art sind besonders manche Destillationen, resp. Sublimationen, bei denen aus dem verdampfenden Körper entweder occludirte Gase frei werden, oder durch dessen theilweise Zersetzung gasförmige Producte entstehen. Es scheint, dass Destillationen im luftleeren Raume mehr Mühe verdienen, als bisher darauf verwendet wurde, schon deshalb, weil dadurch manche Bestandtheile von Mischungen, die mit den gebräuchlichen Mitteln nur schwer oder gar nicht abgesondert werden können, in vielen Fällen leicht trennbar sein müssen. Denn steigert man die Temperatur einer Mischung, so wird im allgemeinen ein Bestandtheil früher eine bemerkbare Spannung erreichen als die übrigen, in welchem Falle jener Theil im Vacuum allein destilliren muss. Dieser Vortheil mangelt in vielen Fällen der gewöhnlichen Destillation, da bei der erforderlichen hohen Temperatur gewöhnlich schon mehreren Theilen eine merkliche Dampfspannung zukommt, sodass sie zusammen verdampfen und durch Destillation nicht getrennt werden können. Ueberdies vollziehen sich Destillationen im Vacuum bei so niedriger Temperatur, welcher selbst leicht zersetzbare Körper in vielen Fällen widerstehen.

Seit mehr als einem Jahre beschäftige ich mich mit derlei Versuchen. Meine Absicht war, die Veröffentlichung derselben zu verschieben, bis sie einen gewissen Abschluss erreichten. Inzwischen hat Hr. Demarçay eine vorläufige Mittheilung über die Verdampfung der Metalle im Vacuum²⁾ veröffentlicht, was mich bestimmt, über meine bisher erlangten

1) Schuller, Wied. Ann. 13. p. 528. 1881.

2) Demarçay, Compt. rend. 95. p. 183. 1882.

Resultate zu berichten, um so mehr als dieselben zum Theil von denen des Hrn. Demarçay abweichen.

In Bezug auf die befolgte Methode ist das Folgende zu erwähnen. Der zu verdampfende Körper wurde in ein wag-rechtes Glasrohr, und zwar in die Nähe des zugeschmolzenen Endes gebracht; für feste nicht schmelzende Körper wurden glatte Röhren, für flüssige oder schmelzende Körper die in Fig. 14 dargestellten, stellenweise eingedrückten Röhren verwendet. Das offene Ende des Rohres stand mittelst eines Schliffstückes mit der Pumpe in Verbindung. Zum Erhitzen verwende ich eine Eisenröhre, die auf einem Verbrennungsofen für organische Analysen liegt. Um den Verlauf der Destillation bequem verfolgen zu können, ist der Ofen auf einem Schlitten verschiebbar, ohne dass dabei das Destillationsrohr berührt wird. Bei genügender Dicke der eisernen Röhre, die gewöhnlich nur an der Stelle erwärmt wird, wo sich die verdampfende Substanz befindet, sind die verschiedenen Theile des Destillationsrohres langsam abnehmenden Temperaturen ausgesetzt, wodurch die Trennung verschieden flüchtiger Theile ermöglicht wird. Ohne diese Vorsicht würden sich die verschiedenen Bestandtheile nur sehr unvollständig trennen, namentlich bei Sublimationen, wo wegen des festen Aggregatzustandes gewöhnlich auch der flüchtigere Theil nur in dem Maasse verdampfen kann, wie es der weniger flüchtige thut. Der der Schliffstelle nahe Theil des Rohres wird immer freigelassen, damit auch leicht flüchtige Antheile sich im Rohre condensiren. Bei sehr leicht flüchtigen Körpern wird vor dem Destillationsrohr noch ein von Kältemischung umgebenes Sammelgefäß Fig. 15 eingeschaltet. Damit das Rohr Fig. 14 nicht nach jeder Destillation zerschnitten werden müsse, bedient man sich zum Aufsaugen der Producte des in Fig. 14 punktirten Rohres.

Da es bei solchen sich oft wiederholenden Arbeiten von Wichtigkeit ist, die Verbindung mit der Pumpe leicht und schnell bewerkstelligen zu können, so will ich erwähnen, dass ich an Stelle das a. a. O. angegebenen trichterförmigen Quecksilberverschlusses gewöhnliche ebenfalls ungefettete ineinander geschliffene Röhren *A* und *B* Fig. 15 in lothrechter

Stellung verwende, wovon die untere positive mit einem durchbohrten Korkstöpsel und darauf geschobenen 2—3 cm langen weiteren Glasrohre versehen wird. Letzteres dient zur Aufnahme des den Verschluss bildenden Quecksilbers. Dieser Verschluss ist sehr leicht herzustellen und hält ebenso luftdicht wie der frühere, ohne Zuhülfenahme irgend einer anderen Sperrflüssigkeit.¹⁾ Zwei solcher Verbindungen, die eine an der Pumpe, die andere in der Nähe des Destillationsrohres können leicht miteinander verbunden werden, wenn die negativen Schliffe, zu einem T-förmigen Rohre vereinigt, auf die positiven Schliffe aufgesetzt werden, wobei die lothrechten Rohrtheile bis zum Erweichen erwärmt und dabei sanft aufgedrückt werden. Noch will ich hinzufügen, dass zum Nachfüllen des Quecksilbers in die erwähnten Näpfchen das durch Aufsaugen gefüllte Gefäss Fig. 16 sehr bequem ist, und dass dasselbe auch zum Aufsaugen des Quecksilbers in vielen Fällen vortheilhaft ist.

Die wichtigeren bisher gemachten Erfahrungen sind die Folgenden.

N. Natrium destillirt leicht im Vacuum, ohne das Glas anzugreifen, doch ist erforderlich, die in feuchter Luft sich bildende Kruste zu vermeiden, denn diese entwickelt in Beührung mit Natrium beim Erhitzen so lange Wasserstoff, bis die Kruste schweeweiss wird. Dabei geht wahrscheinlich NaHO in Na₂O über.

S. Selen kann im Vacuum sublimirt und destillirt werden. Es sublimirt nahe bei seinem Schmelzpunkte und liefert erst eine sehr dünne, ziegelrothe Schicht, die im durchfallenden Lichte Farben dünner Blättchen zeigt, dann eine dichte krystallinische Schicht von dunkelgrauer Farbe mit einem violetten Stich. Bei höherer Temperatur schmilzt es und destillirt in glasigen, roth durchscheinenden Tropfen. Käufliches Selen in Stangen liess einen selenhaltigen Rück-

1) Hr. Neesen verwendet ähnliche etwas schwieriger herzustellende Verbindungsstücke, die aber nach seiner Angabe ausser des Quecksilbers noch einer Sperrflüssigkeit bedürfen. Zeitschr. f. Instrumentenkunde. 2. p. 287. 1882.

stand zurück, in dem Kupfer und Blei nachgewiesen werden konnten.

Te. Tellur sublimirt ziemlich weit unter seinem Schmelzpunkte und bildet dabei mitunter prachtvoll ausgebildete säulenförmige Krystalle. Der geringe Rückstand enthielt ausser Tellur noch Silber, Kupfer und etwas Gold. Schon einmal sublimirtes Tellur in einem verschlossenen Rohre bei höherer Temperatur sublimirt, lieferte kleine, mit Tröpfchen vergleichbare einzelne Krystalle.

Cd. Cadmium sublimirt leicht im Vacuum, kann aber auch geschmolzen werden und destillirt dann rasch. Im ersteren Falle bildet es hauptsächlich eine krystallinische biegsame Kruste. Die im Rest des käuflichen Materials enthaltenen Verunreinigungen waren Blei, Zinn, Zink und wenig Eisen.

Zn. Zink sublimirt ebenfalls, schmilzt aber bei stärkerem Erhitzen und destillirt ziemlich lebhaft. Es bildet eine krystallinische biegsame Kruste. Im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, lagerten sich Tropfen bis zu 4 mm im Durchmesser an die Glaswände und bildeten nach langsamem Erkalten schön ausgebildete Krystalle. Unreines Zink lieferte im kalten Theile des Rohres theerartige bräunliche Tropfen, was auf einen Gehalt an organischen Körpern schliessen lässt, und Cadmium; das Zink lagerte sich in dem wärmeren Theile der Röhre. Im Rückstand wurde bei oberflächlicher Prüfung ausser Zink noch Blei und Eisen gefunden.

Mg. Magnesium lässt sich nur langsam sublimiren, sonst greift es das Glas unter Gasentwickelung an. Es bildet eine am Glase stark haftende krystallinische Kruste und frei stehende Krystalle von wunderbarem Glanz, den es auch an der Luft lange behält. Will man auch die letzten Antheile sublimiren, so wird das Glas braun. Magnesiumband scheint ziemlich viel fremde Bestandtheile zu enthalten.

As. Sogenannter Fliegenstein sublimirt und liefert zuerst schön glänzende Krystalle von arseniger Säure, die sich am kältesten Theile des Rohres ablagern, dann bei stärkerem Erhitzen eine schwarze abbröckelnde Kruste, die sich nach Art der sehr leicht flüchtigen Körper ebenfalls im kältesten

Theile des Rohres ablagert, und die bei gelindem Erwärmen einen gelben sublimirenden Körper liefert. Der letztere bräunt und schwärzt sich in kurzer Zeit von selbst. Nur bei höherer Temperatur und bei unvollkommenem Vacuum setzt sich weisses metallisches Arsen ab. Jener gelbe Körper bildet sich auch aus reinem, schwefelfreiem Arsen, und ist eine leicht flüchtige allotrope Modification des Arsens.

Sb. Käufliches Antimon sublimirt fast vollständig und liefert eine schön glitzernde krystallinische Kruste. Ein im kalten Theile sich ablagernder Anflug röhrt von einer Verunreinigung her.

Bi. In leicht schmelzbarem Glase destillirt das Wismuth nur sehr langsam, in schwer schmelzbarem Glase bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt, gibt es beim Erstarren krystallinisch werdende Metalltröpfchen. Ein im kalten Theile des Rohres sich zeigender Anflug röhrt von einer verhältnissmässig leicht flüchtigen Beimischung her.

Pb. Gewöhnliches Blei liefert im schwer schmelzbaren Glase bei beginnender Rothgluth einen Metallspiegel und zahlreiche Metalltröpfchen, die beim langsamem Erstarren einzelne Krystallflächen annehmen. Das zurückgebliebene Blei hat eine krystallinische, zum Theil kohlschwarze Oberfläche.

Sn. Zinn konnte selbst in schwer schmelzbarem Glase bei deutlich sichtbarer Rothgluth nicht sublimirt werden. Käufliches Zinn gab nur bei der ersten Destillation einen braunen durchsichtigen Beschlag, der bei der zweiten nicht mehr erhalten werden konnte, also einem fremden Körper zugeschrieben werden muss.

C. Carré'sche 1 mm dicke Kohlenstäbchen wurden in einer zerlegbaren Glühlichtlampe mittelst des electrischen Stromes geglüht. Anfangs entwickelte sich viel Gas, und die Glaswände belegten sich mit einer weisslichen Schicht. Diese musste von organischen Körpern herrühren, denn sie trat bei wiederholtem Glühen nicht mehr auf. Dabei konnte der Strom soweit verstärkt werden, dass ein Licht von 120 Kerzenstärke entwickelt wurde. Spuren einer Verdampfung der Kohle selbst konnten auch bei dem vollkommensten Va-

cuum nicht beobachtet werden; nur als das Kohlenstäbchen durch Verbrennung an der Luft dünner gemacht war und während des Glühens im Vacuum zersprang, zeigte sich auf der vorher reinen Glasfläche ein durchsichtiger brauner Anflug, der wahrscheinlich von verflüchtiger Kohle herrührt. An der Bruchstelle konnten keine Spuren einer Schmelzung entdeckt werden. — Erwähnungswert ist, dass Schreibgraphit zwar anfangs viel Gas liefert, aber sonst für Incandescenslampen gut verwendbar zu sein scheint.

P_2O_5 . Sogenannte wasserfreie Phosphorsäure, die in Luftpumpen gewöhnlich als Trockensubstanz verwendet wird, enthält Phosphorpentoxid, welches schon bei 50° entschieden sublimirt, falls ein Theil der Röhre von einer Kältemischung umgeben ist und das leicht in schönen wasserhellenden Kristallen erhalten werden kann.

Von organischen Körpern habe ich bisher die folgenden zu destilliren versucht.

Glycerin. Sarg'sches Glycerin wirft schon bei gewöhnlicher Temperatur Blasen, verliert dabei Wasser und destillirt bei gelinder Wärme ruhig. Das Destillat ist sehr dickflüssig, fliest kaum bei -17° , ohne jedoch zu krystallisiren.

Talg. Rindertalg destillirt ohne Gasentwickelung. Der flüchtigere Theil hat den unangenehmen Talggeruch in erhöhtem Maasse, während das übrige davon befreit ist. An der Luft erhält auch dieser den Geruch wieder.

Vaselin. Das Vaselin, ein geruchloses Schmiermittel, destillirt ohne Zersetzung und trennt sich in sehr verschieden flüchtige Theile. Ein Theil ist dünnflüssig und leicht flüchtig, aber geruchlos.

Wachs. Aus Waben hergestelltes unter 100° filtrirtes Bienenwachs destillirt, mit Ausnahme des Farbstoffes, ohne Zersetzung vollkommen über. Bei vorsichtiger oder wiederholter Destillation erhält man ein wenig eines sehr flüchtigen Oels von moschusähnlichem, angenehmem Geruch. Der zuletzt überdestillirende Theil ist, nach dem Schmelzpunkte zu urtheilen, Cerotinsäure.

Ozokerit. Der auch in manchem Handelswachs enthaltene Ozokerit destillirt ohne Zersetzung und liefert bei der Destillation ebenfalls verschieden flüchtige Theile, namentlich auch einen krystallinischen sehr flüchtigen.

Colophonium. Französisches lichtgelbes Colophonium destillirt ohne Zersetzung, trennt sich aber in ein in geringer Menge enthaltenes Oel von Fichtengeruch und in ein lichtgelbes sprödes Harz.

Bernstein. Aus Bernstein sublimiren erst wasserhelle Krystalle, offenbar Bernsteinsäureanydrid, dann kommen ölige Tropfen, schliesslich beginnt das zurückbleibende Harz sich zu zersetzen.

Kautschuk. Aus schwarzem Kautschuk destilliren bei gelindem Erwärmen zweierlei verschieden flüchtige Tropfen, von denen die flüchtigeren den Kautschukgeruch in erhöhtem Maasse zeigen, während der Rest wenig Geruch hat und so klebrig wie frisch geschnittener Kautschuk ist, aber nicht zersetzt zu sein scheint.

Kautschuk-Colophonium. Stark erhitztes Colophonium und erhärteter Kautschuk geben ein hartes Klebmittel, das im Vacuum schon während des Schmelzens schäumt, also einen flüchtigen Theil enthält.

Rohrzucker, wasserfreier Traubenzucker und schwefelsaures Chinin zersetzen sich während oder noch vor der Destillation.

Aus den erwähnten Erfahrungen ergeben sich die folgenden Schlüsse.

1) Den mit der Luftpumpe erreichbaren Grad der Evacuirung, resp. die Reinheit sehr verdünnter Gase betreffend, ist zu erwähnen, dass darauf ausser dem Quecksilberdampfe noch das bei Hähnen und Schliffstellen etwa verwendete Schmiermittel und die zum Trocknen benutzte sogenannte wasserfreie Phosphorsäure von Einfluss sind; denn diese Körper enthalten im Vacuum leicht flüchtige Bestandtheile, deren Dämpfe sich wie auch wahrscheinlich sehr verdünnte Gase voraussichtlich an den Wänden der Pumpe condensiren, um sich bei erneuertem Evacuiren immer wieder zu entwickeln. Als Schmiermittel für Hähne empfiehlt sich eine

Mischung der schwer flüchtigen Theile von Wachs und Vaseline, die sich an der Luft nicht verharzt. Zur Vermeidung des Phosphorpentoxyds lässt man die Phosphorsäure etwa an der Luft Wasserdampf aufnehmen; die so entstehende feste Metaphosphorsäure trocknet noch immer sehr gut.¹⁾

2) Bei der befolgten Methode erscheinen sublimirende Körper in vielen Fällen vollkommen getrennt, ebenso lagern sich bei Destillationen verschieden flüchtige Theile mehr oder weniger getrennt in den durch die Brücken gebildeten Kammern.

3) Unter den untersuchten Elementen sind auffallend viele, namentlich Se, Te, Cd, Zn, Mg, As, Sb sublimirbar, während merkwürdiger Weise die leicht schmelzbaren: Bi, Pb, Sn schwer destilliren, das letztere bei Rothgluth noch nicht merkbar. Hier widersprechen meine Erfahrungen den Angaben Demarçay's, nach denen Bi bei 292°, Pb und Sn bei 360° flüchtig sein sollen. Die Abweichung, die besonders entschieden beim Sn zu Tage tritt, erklärt sich vielleicht aus leicht flüchtigen Verunreinigungen, die im Falle der ersten Destillation auch bei meinen Versuchen Beschläge verursachten, welche aber bei wiederholter Destillation ausblieben.

4) In Uebereinstimmung mit Hrn. Demarçay finde ich, dass meist während der ganzen Dauer der Metaldestillation Gasentwickelung stattfindet, kann aber dazu setzen, dass dieselbe bei wiederholter Verdampfung gewöhnlich unmerklich oder wenigstens unbedeutend wird.

5) Aus meinen Versuchen ergibt sich, dass Na, Se, Te, Cd, Zn, As und Sb im Vacuum so leicht verdampfen, dass man diesen Umstand bei der Reindarstellung zweckmässig verwenden wird.

6) Eine bemerkenswerthe Thatsache ist ferner, dass die meisten der genannten sublimirbaren Körper scheinbar in demselben Vacuum auch geschmolzen und noch weiter erhitzt werden können, wobei selbstverständlich die Destilla-

1) Manche unreine Phosphorsäure entwickelt mit Wasserdampf Phosphorwasserstoff, worauf ganz besonders Rücksicht genommen werden muss.

tion rascher von statten geht. Man kann sich wohl denken, dass sie dann trotz des Vacuums in überhitztem Zustande sind, es scheint mir aber wahrscheinlicher, dass bei dem in der Pumpe herrschenden geringen Drucke namhafte Temperaturdifferenzen nur geringe Druckdifferenzen bewirken, und dass demnach derjenige Druck von wesentlichem Einflusse auf den Aggregatzustand ist, der zur raschen Fortführung des Dampfes erforderlich ist. Dass dieser Druck nicht ganz unbedeutend sein kann, zeigen mechanische Wirkungen des Dampfstromes, denn man sieht hier und da, wie der Dampfstrom dünne abgebrockelte Metalllamellen vor sich her treibt.

7) Die organischen Körper betreffend, zeigt sich, dass manche leicht zersetzbare Gemische, wie Talg, Wachs, Colophonium u. s. w., im Vacuum ohne Zersetzung destillirt und von Verunreinigungen befreit werden können, und dass sich dabei verschiedene Theile voneinander trennen. — Es scheint, dass diese Methode der Chemie noch so manchen Nutzen zu bringen berufen ist.

XI. Untersuchungen über die Elasticität der Krystalle des regulären Systems; von K. R. Koch.

(Aus den Ber. der naturforsch. Ges. zu Freiburg i. Br. 8. Bd. 2, mitgetheilt vom Hrn. Verf.).

(Hierzu Taf. II Fig. 4—8.)

I. Steinsalz, Sylvian, chlorsaures Natron.

Durch die von mir¹⁾ beschriebene und an Steinsalzstäbchen geprüfte Methode, die elastische Biegung kurzer Stäbe vermittelst der Verschiebung von Interferenzstreifen zu messen, ist es möglich geworden, die Elasticitätscoefficienten einer grösseren Zahl von Krystallen als bisher exact zu be-

1) Koch, Wied. Ann. 5. p. 521. 1878.

stimmen. Ich wählte nach Untersuchung des Steinsalzes zunächst Chlorkalium (Sylvian) und chlorsaures Natron. Leider ist es mir bis jetzt nicht gelungen, die Bestimmung bei letzterer Substanz zu Ende zu führen, da das angewandte Material vielfach im polarisierten Lichte doppelbrechende Einschlüsse zeigte, also unbrauchbar war, oder beim Schleifen Sprünge und Risse erhielt, die nicht gestatteten, Stäbchen von der nötigen Länge herzustellen.

Bekanntlich ist der Elasticitätscoefficient bei amorphen Körpern keine Constante, sondern bei verschiedenen Stäben derselben Substanz, bedingt durch die Verschiedenheit in der Herstellung und Bearbeitung derselben, innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankend. Es entsteht nun die Frage, ob dieser Coefficient bei krystallinischen Körpern bei gleicher Richtung im Krystall für verschiedene Krystallindividuen eine Constante ist. Für Steinsalz ist die Constanz derselben durch die Uebereinstimmung der von Hrn. Voigt gefundenen Werthe¹⁾ mit den meinigen bewiesen. Für Sylviankrystalle ergeben die mitzutheilenden Versuche dasselbe; für das chlorsaure Natron sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Vor der detaillirteren Angabe der Resultate selbst mag jedoch hier die Beschreibung des von Hrn. Breithaupt und Sohn in Cassel gelieferten Präcisionsapparates und eine Auseinandersetzung der Methoden, nach welchen die Dimensionsbestimmungen der Stäbchen vorgenommen wurden, seine Stelle finden.

Der Messapparat hatte im wesentlichen seine frühere Gestalt behalten.

In der Mauer waren die zwei Lager *A* und *B* (Fig. 4) für den Eisenstab *C* fest eingegypst. An den Stab *C*, der durch *Q*₁ festgeschraubt war, wurde vermittelst der eisernen Muffe *Q*₂ die stählerne Schiene *D*, auf der sich der ganze Messapparat befand, festgeklemmt. *D* trug das feste Lager *M* und das bewegliche dachförmige Lager *LK*. *K* konnte durch die Schraube *o* an jeder beliebigen Stelle festgestellt werden und *L* war durch die Mikrometerschraube *G* ver-

1) Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 1. 1877.

schiebar. Das Prisma *J* war durch die sehr genau gearbeitete Stopfbüchse *H* in verticaler Richtung verstellbar und konnte zusammen mit derselben in jeder Richtung durch die Schrauben $N_1N_2N_3$ verschoben und geneigt werden. Die Schrauben $N_4N_5N_6$ dienten nach definitiver Einstellung zum Festklemmen desselben. Die Schiene *D* trug dann noch das auf ihr verschiebbare um P_1 und P_4 drehbare Beobachtungsmikroskop *E*. Da dasselbe jedoch beim Auflegen der Stäbchen wie bei der Einstellung derselben hinderlich war, so wurde meistens mit einem anderen Mikroskope beobachtet, das auf einem fest mit der Mauer verbundenen Tischchen aufgestellt war.

Die Belastung griff nicht mit einer Schneide an, sondern mit der Spitze des Belastungsbügels *B* (Fig. 5), die auf einem Kautschukplättchen *A* ruhte; das kleine Gewicht *b* diente zur Aequilibirung des Bügels *B*. An *B* hing vermittelst des Bügels *C* das constante Gewicht *D* und an diesem vermittelst des durch d_1 verstellbaren Fadens *c* der Bügel *E*, welcher das eigentliche Belastungsgewicht *F* trug und mit seiner horizontalen Endplatte in ein Oelgefäß *G* tauchte, um etwaige Erschütterungen beim Lösen der Arretirung *HH* zu verhindern.

Der Arretirung (Fig. 6) war folgende Einrichtung gegeben. Der Bügel *E* (Fig. 5) ruhte bei der Entlastung mit seiner Spitze auf dem horizontalen Tischchen *HH* (Fig. 5) oder *A* (Fig. 6). *A* war durch die Federcharniere a_1a_2 mit der in der Mauer festgemachten eisernen Platte *A₁* verbunden. An *A* war rechtwinklig der Stab *B* angeschraubt, dessen unteres Ende *b* mit dem gegenüber liegenden Punkte *c* der Feder *C* durch einen festgespannten Faden verbunden war. Die Feder *C* konnte durch eine auf der fest in der Wand befindlichen Stütze *D* sitzende Mikrometerschraube *E* oder behufs schnellerer Belastung durch die Hebelvorrichtung *F* der Wand genähert werden. War die Belastung arretirt, so wurde vermittelt der Feder *C* das Tischchen *A* (oder in Fig. 5 *HH*) erhoben gehalten; durch Anziehen der Schraube *E* oder des Hebels *F* senkte sich *A* durch die auf ihm liegenden Gewichte, und die Belastung griff an.

Die Senkung wurde in derselben Weise wie früher¹⁾ an dem Wandern der Interferenzstreifen beobachtet, die zwischen der oberen Kathetenfläche des Prismas und dem zu untersuchenden Stäbchen bei Anwendung von Natriumlicht entstehen. Jedesmal, wenn an dem beobachteten Punkte ein Wechsel von hell durch dunkel zu hell eingetreten ist, also das Fadenkreuz wieder die gleiche Stellung zwischen den dunklen Streifen einnimmt, ist der Abstand zwischen Prisma und Stäbchen (bei senkrechter Incidenz) um eine Grösse gleich der halben Wellenlänge des Natriumlichtes vermehrt oder vermindert. Die Beobachtung fand nun so statt, dass die Arretirung vermittelst der Schraube langsam gelöst und dabei die Zahl der das Fadenkreuz passirenden Interferenzfranzen gezählt wurde; dasselbe geschah bei der Entlastung. Nachdem dies einige mal wiederholt und constant dieselbe Zahl gefunden war, konnte man bei der Fortsetzung der Beobachtungsreihe von der jedesmaligen Zählung aller das Fadenkreuz passirenden Interferenzfranzen absehen; es genügte, nur den Anfangs- und Endpunkt genau zu beobachten, um die Bruchtheile gehörig zu schätzen. Hierbei bediente ich mich der Hebelvorrichtung, wodurch die Belastung schneller, aber mit derselben Sicherheit ausgeführt werden konnte, wie bei der Lösung der Arretirung durch die Schraube.

Die Messung des Abstandes der Lagerkanten *L* und *M* (Fig. 4) geschah mit Hülfe der Mikrometerschraube *G*. Dem beweglichen Lager *L*, das sich unmittelbar an die Schraubenspitze lehnte, sollten solche Dimensionen gegeben sein, dass bei einer Stellung der Mikrometerschraube auf 10,000 der Abstand der Lager genau 10,000 mm betrüge. Es war demnach nothwendig, zu prüfen, wie genau es gelungen war, diese Bedingung zu erfüllen. Es geschah dies mit einem sogenannten „gravity piece“²⁾, d. h. vermittelst eines Glasstückes, das durch Anziehen der Mikrometerschraube *G* zwischen den Lagern mit schwacher Klemmung

1) l. c. p. 258.

2) Vergl. Ber. üb. die wissensch. Apparate auf d. Londoner internationalen Ausstellung im Jahre 1876. Hsg. v. A. W. Hofmann. Braunschweig 1878. p. 208.

gehalten wurde. *G* wurde darauf langsam gelöst und an der Trommel der Punkt abgelesen, bei dem das Glasstück zwischen den Lagern durchfiel. Misst man dann vermittelst des Sphärometers die Dicke des Glasstückes an der Stelle, die sich zwischen den Lagerkanten befand, so müsste, wenn die beiden Mikrometerschrauben und die Länge des beweglichen Lagers richtig wären, das Resultat dasselbe sein. Gefunden wurde:

Gravity piece	Dicke mit Sphärometer gemessen	Dicke mit Mikrometerschraube gemessen	Differenz
Nr. 1	10,491 mm	10,467 mm	0,024 mm
" 2	8,990 "	8,962 "	0,028 "

Der Abstand der Lagerkanten ist also, mit der Mikrometerschraube *G* gemessen, unter Voraussetzung der Richtigkeit der Sphärometerschraube um 0,03 mm zu klein. Offenbar ist die Messung mit der Mikrometerschraube des Apparates etwas fehlerhaft; es liegt jedoch auf der Hand, dass die Abweichungen in anderem Sinne erfolgen müssten, als sie erfolgt sind.

Die Messung der Dicke des Stäbchens wurde mit dem Sphärometer in der von mir¹⁾ angegebenen Weise ausgeführt. Das Stäbchen *C* (Fig. 7) wurde zwischen die Spitze der Sphärometerschraube *A* und eine ihr gegenüberstehende Spitze *B* gebracht, die auf einem federnden Glasplättchen *D* sass; der Moment der Berührung von *A* mit *C* beim Herabdrehen der Schraube, wurde durch das beginnende Wandern der Interferenzfranzen zwischen den Glasplatten *D* und *E* bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung des Contactes der Schraube lässt sich, wie ich gezeigt habe, auf 0,1 μ ²⁾ bestimmen. Offenbar wird jedoch durch eine schiefe Lage des Stäbchens *C* zwischen den zwei Spitzen *AB* die Richtigkeit der Messung bedeutend beeinflusst. Ist nämlich *d* der beobachtete Werth der Dicke, *r* der Radius der

1) Koch, Wied. Ann. 3. p. 611. 1878.

2) $\mu = 1$ Mikromillimeter = 0,001 mm.

Kugel A , in welche die Spindel der Sphärometerschraube ausläuft, l der Radius der kleinen kreisförmigen Ebene, in der die untere Spitze B endigt, so ist die wahre Dicke h , wenn φ der Winkel ist, den d und h miteinander bilden:

$$h = d \cos \varphi - r(1 - \cos \varphi) - l \sin \varphi.$$

Dies ergibt für $\varphi = 1^\circ$ und $d = 1\text{ mm}$, $d - h = 0,013\text{ mm}.$ ¹⁾

Es kommt nun darauf an, den Winkel φ möglichst klein zu machen. Man kann dies dadurch bewirken, dass man die Orientirung des Stäbchens, das auf einem mit drei Stellschrauben versehenen Tischchen festgeklemmt ist, so lange ändert, bis man für einen Punkt das Minimum der Dicke gefunden hat. Es ist also bei mehrfachen Einstellungen auf denselben Punkt nicht das Mittel, sondern der kleinste erhaltene Werth der richtigste. Da diese Methode der Messung jedoch zu umständlich ist, so wurde folgendermassen verfahren. Unter der Annahme, dass die Fläche des Stäbchens eine Ebene ist oder nur wenig von einer solchen abweicht, wurde die Richtung des Stäbchens durch die drei Stellschrauben des Tischchens so lange verändert, bis alle Punkte der unteren Fläche die untere Spitze bei horizontaler Verschiebung gerade berührten, was sich dadurch kenntlich machte, dass bei jedem Punkte der unteren Fläche bei der geringsten Drehung an den Stellschrauben eine Bewegung der Interferenzstreifen eintrat. Auf diese Weise gelang es allerdings, die Messungen mit einer ausserordentlichen Präcision auszuführen. Die Resultate einer mehrfach wiederholten Messung mögen deshalb hier als Beispiel eine Stelle finden.

Die mittlere Dicke eines Stäbchens wurde durch Messung an zwölf verschiedenen Punkten gefunden.

1) Liesse man die untere Spitze ebenfalls in einer Kugel (deren Radius r_1 sei) endigen, so würde:

$$h = d \cos \varphi - (r + r_1)(1 - \cos \varphi).$$

Diese Formel ist scheinbar günstiger, da man durch Verkleinern von r_1 (Auslaufenlassen in eine Spitze) den Fehler, der durch die Verlegung des Contactpunktes entsteht, möglichst gering machen kann. Hierbei treten jedoch andere Fehler auf, hervorgerufen durch ungenaue Centrirung der das Ende der Schraube bildenden Kugel A und durch ein Sich-eindrücken der Spitze B in das zu messende Stäbchen.

Messung I 1,0510 mm II 1,0519 mm III 1,0514 mm.

Der dritte Werth war vermittelst der oben erwähnten umständlicheren Methode erhalten. Mass man die Dicke, indem man das Stäbchen nur nach dem Augenmaasse zwischen den Spitzen möglichst senkrecht zur Schraubenaxe stellte, so ergab sich:

1,0560 mm,

also eine um ca. 0,5% grössere Dicke. Es wurde grundsätzlich immer dieselbe Stelle der Schraube benutzt, um später bei der Ermittelung des Fehlers die Arbeit möglichst abzukürzen. Eine Bestimmung der Fehler der Schraube nach einer neuen Methode, die erlaubt, direct den Fehler jedes Schraubenganges zu messen, ergab als Correction $-3,5 \mu$. Es liessen sich jedoch nicht alle Messungen mit derselben Präcision ausführen, weil die Stäbchen theilweise während der Beobachtung zerbrachen, und deshalb die Messung nicht an hinreichend vielen Punkten ausgeführt werden konnte.

Die Messung der Breite erfordert nicht eine so grosse absolute Genauigkeit, wie die der Dicke; es genügt, wenn dieselbe auf ungefähr 0,01 mm genau ist. Es wurde zuerst versucht, dieselbe vermittelst der am Hauptapparate befindlichen Mikrometerschraube zu bestimmen. Hierzu wurde das Stäbchen auf das bewegliche Lager gelegt und die eine Kante desselben in das Fadenkreuz eines senkrecht darüber stehenden Mikroskopes gebracht (eine einfache Vorrichtung erlaubte, das Stäbchen parallel der Drehungsaxe der Mikrometerschraube zu stellen). Darauf wurde das bewegliche Lager durch die Mikrometerschraube so lange verschoben, bis die andere Kante des Stäbchens ins Fadenkreuz fiel. Die Differenz der Ablesungen an der Schraube gibt dann die gesuchte Breite. Mit dieser Methode ist jedoch die erforderliche Genauigkeit nicht zu erreichen, da sich die Einstellungen auf die Kanten nicht genau machen lassen. Mehrfach wiederholte Messungen an demselben Querschnitte des Stäbchens, jedoch bei verschiedener Beleuchtung) ergaben Abweichungen von über 8%.

Es wurde deshalb die Breite in derselben Weise wie die Dicke gemessen. Die hierdurch erhaltenen Werthe stimmten ausserordentlich gut überein. Zwei unabhängige Messungen an je acht verschiedenen Querschnitten ergaben z. B. als mittlere Breite:

I. Reihe 3,2074 mm II. 3,2003 mm.

Die Werthe weichen also nur um ca. 0,2% voneinander ab. Es hat die Ausführung auch dieser Messung mit dem Sphärometer ausserdem den Vortheil, dass alle Dimensionsbestimmungen auf diese Weise mit derselben Mikrometer schraube gemacht sind.

Das Gewicht der angewandten Gewichtsstücke war hinreichend genau bestimmt.

Die Messung der Senkung war nicht in demselben Grade genau; die Unsicherheit derselben betrug vielmehr je nach der Anzahl der beobachteten Interferenzstreifen 1—2 Procent.

Wie schon oben erwähnt, griff die Belastung nicht mit einer Schneide, sondern mit einer Spalte an, es war diese Anordnung aus mehreren Gründen getroffen. Es lässt sich bei der Belastung vermittelst einer Schneide nie genau angeben, ob dieselbe wirklich mit ihrer ganzen Breite auf dem Stäbchen ruht, vielfach konnte man direct beobachten, dass sie nur mit einem Punkte angriff, da sie sich leicht um eine verticale Axe drehen liess. Da nun die Oberfläche der Stäbchen, wie die Dickenmessungen ergaben, nicht vollkommene Ebenen sind, so wird meistentheils nur ein nicht einmal genau zu ermittelnder Punkt der Schneide angreifen. Um diesem Uebelstande zu begegnen, wandte ich früher¹⁾ entweder zwei Spitzen oder eine durchbrochene Schneide an; immer muss hierbei der Angriffspunkt der Belastung in die Richtung der Axe des prismatischen Lagers fallen, denn nur in diesem Falle kann die Drehungsaxe, um die sich das Stäbchen bei der Belastung dreht (an welcher auch die Beobachtung der Senkung stattfinden muss) ermittelt werden, anderenfalls fällt sie in der Regel ausserhalb des Gesichts-

1) l. c. p. 260.

wie die
stimm-
e Mes-
en z. B.

nander
mit dem
nsions-
ometer-

stücke

nselben
elmehr
streifen

icht mit
r diese
st sich
au an-
auf dem
n, dass
m eine
r Stäb-
mmene
einmal
. Um
1) ent-
de an;
in die
nn nur
ch das
die Be-
werden,
esichts-

feldes. Eine Spitz als angreifender Theil des Belastungsapparates lässt sich aber mit grosser Präcision in die Mitte des Stäbchens und in die Richtung der oberen Kante des prismatischen Lagers bringen, um welche die Drehung der Construction der Lager zufolge hauptsächlich stattfindet. Die Versuche ergaben die Drehung bei Belastung mit einer Spitz bedeutend geringer als bei Anwendung der Schneide. Es fragt sich jedoch, ob beide Methoden unter sonst gleichen Umständen dieselbe elastische Senkung geben. Zur Untersuchung wurde ein Glasstab benutzt.

Länge: 20,000 mm. Breite: 4,82 mm.

Dicke: 1,274 „ Belastung: 0,3754 kg.

Gefunden wurde:

Beobach- tungsreihe	Belastung mit Schneide	griff an mit Spitz	Beobach- tungsreihe
Nr. I.	36,9	37,5	Nr. I.
„ II.	37,3	36,9	„ II.
„ III.	36,8	36,9	„ III.
„ IV.	36,9	36,4	„ IV.
Mittel	36,98	Mittel	36,92

Die Einheit der Zahlen ist die halbe Wellenlänge des Natriumlichtes. Nach jeder der acht Beobachtungsreihen wurde der Apparat auseinander genommen, gereinigt und die Einstellung neu gemacht. Die Uebereinstimmung ist also eine vollständige. Da die Belastung durch eine Spitz ungleich bequemer war, so wurde fortan nur die Spitz zur Belastung benutzt, die zum Schutze für das Stäbchen auf einem Kautschukplättchen ruhte.

Schon in der ersten Abhandlung¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass es nothwendig ist, eine Hülfsvorrichtung für solche Substanzen anzubringen, welche die Lichtstrahlen von ihrer polirten Oberfläche in einem solchen Intensitätsverhältnisse zu denen schon vom Prisma reflectirten zurückwerfen, dass zwischen beiden Strahlengattungen keine sichtbaren Interferenzfranzen entstehen. Ich hatte damals, weil

1) l. c. p. 257.

es sich um einen metallischen Körper (Messing) handelte, eine Klammer angewandt, an deren unteren Fläche ein dünnes, auf einer Seite geätztes Glasplättchen angekittet war. Bei den jetzt von mir untersuchten Krystallen war eine solche anschraubbare Klammer nicht anwendbar, weil in den Stäbchen hierbei durch den angewandten Druck sofort Gleitflächen entstanden. Ich verfuhr deshalb folgendermassen. Auf das Glasplättchen *B* (Fig. 8) wurde ein Klebwachströpfchen *c* von der Form, wie die Figur es zeigt, gebracht, sodass es oben eine scharfe Kante ($\alpha\beta$) bildete. Mit dieser wurde es an das Stäbchen gekittet. Beim Auflegen des Stäbchens auf die Lager wurde dann diese Kante in die Mitte zwischen die Lager und die Beobachtungsspitze gerade darüber gebracht. Es könnte nun scheinen, als wäre hierdurch eine Fehlerquelle geschaffen; mehrfache Versuche an einem Glasstäbchen haben jedoch gezeigt, dass die Senkungen, erhalten mit angekittetem Plättchen, dieselben Werthe haben wie ohne dasselbe.

Beobachtungsreihe	Das Stäbchen war		Beobachtungsreihe
	ohne Plättchen	mit angekittem Plättchen	
Nr. I.	13,71	13,76	Nr. I.
" II.	13,79	13,92	" II.
" III.	13,55	13,47	" III.
" IV.	13,50	13,68	" IV.
Mittel	13,64	13,71	Mittel

Jede Zahl (in denselben Einheiten wie p. 333) ist auch hier das Mittel aus den bei mehrfachen Belastungen und Entlastungen gefundenen Senkungen. Nach einer jeden Reihe wurde das Stäbchen abgenommen, geputzt und der ganze Apparat neu eingestellt. Die mittleren Werthe, die aus den beiden Versuchsreihen erhalten werden, stimmen auf circa 1 Proc. miteinander überein; dies ist, mit Rücksicht auf die weiter unten zu ermittelnden Fehlergrössen, ein befriedigendes Resultat. Besonders vortheilhaft ist die Anwendung eines so angebrachten Plättchens noch deshalb, weil sich dasselbe bei der Berührung mit der oberen Fläche des Reflexions-

prismas von selbst derselben parallel stellt, wodurch sehr viel Zeit an der sonst sehr mühsamen Einstellungsarbeit erspart wird. Nur ein Umstand ist hiermit verknüpft, der störend wirkt, der sich aber bei einiger Aufmerksamkeit vermeiden lässt. Bei höheren Temperaturen nämlich senkt sich namentlich beim Anfange der Versuche das Plättchen continuirlich; hierdurch werden die elastischen Biegungen beim Belasten scheinbar zu gross, beim Entlasten scheinbar zu klein. Da diese Senkung nahezu gleichmässig vor sich geht, so hebt sich dieselbe im Resultat auf, vorausgesetzt, dass man zur Belastung und Entlastung die gleiche Zeit gebraucht. Wendet man einen spröderen Kitt an, so wird die Senkung natürlich geringer, dafür muss das Plättchen aber auch wegen mangelnden Klebens mit einer grösseren Fläche am Stäbchen haften und wird sich schwerer der oberen Prismenfläche, wenn man beide bis zur Berührung nähert, parallel stellen, bezüglich seine Parallelität bewahren. Die durch dieses Nachgeben des Klebwachses hervorgerufenen Unterschiede bei der Belastung und Entlastung betragen allerdings nur Bruchtheile des Abstandes zweier benachbarter Interferenzfranzen, jedenfalls ist es aber praktisch, die Belastung möglichst schnell, natürlich ohne Erschütterungen, wirken zu lassen. Hierzu wurde die Hebelvorrichtung *F* (Fig. 6) benutzt. Bei warmer feuchter Luft wird ausserdem noch das Stäbchen sowohl an seiner ganzen Oberfläche angegriffen (Bildung von Aetzfiguren), als auch an den Stellen, die auf den Lagern liegen, mit Eindrücken versehen, welche die Dicke an diesen Stellen vermindern; man erhält daher mit jeder neuen Versuchsreihe wachsende Werthe für die Senkung. Man wird also gut thun, bei zu warmem, feuchtem Wetter die Beobachtungen vollständig zu unterlassen. Ausserdem ist es ratsam, die Stäbchen in einem luftdicht schliessenden Gefässe oder unter einer dieselben nicht angreifenden Flüssigkeit aufzubewahren, resp. dieselben so gleich, nachdem sie ihre definitive Politur empfangen haben, zu benutzen, weil durch die oben erwähnten Aetzfiguren Unebenheiten entstehen, welche die Richtigkeit des Resultates beeinflussen. So wurden z. B. für ein senkrecht zur Dode-

kaëderfläche geschnittenes Sylvinstäbchen, bei welchem die Beobachtungsreihen um drei bis vier Monate auseinanderlagen, weil die Untersuchung durch andere Arbeiten unterbrochen wurde, folgende Werthe für die Biegung auf dieselbe Länge und Belastung reducirt gefunden:

I.	II.	III.
17,7	18,8	19,3.

(Die Einheit der Zahlen ist die halbe Wellenlänge des Natriumlichtes.)

Bei diesem Stäbchen war nicht nur die Oberfläche angegriffen, sondern dasselbe zeigte auch deutlich an den Stellen des Querschnittes, mit welchen dasselbe bei Beobachtung I und II (die im Sommer stattfanden), auf den Lagern aufgelegen hatte, Verminderungen der Dicke; hierdurch sind die grossen Abweichungen erklärlich.

Ich habe¹⁾ erwähnt, dass die Belastung in der Mitte zwischen den Lagern angreifen muss. Es wurde dies durch Einstellung vermittelst der Schrauben $F_1 F_2$ der dioptrischen Vorrichtung R_2 erreicht (Fig. 4). Ausserdem diente der vordere Faden derselben nebst einem anderen horizontal gespannten R_4 dazu, das Mikroskop senkrecht zur vorderen Prismenfläche zu stellen, also bei senkrechter Incidenz der interferirenden Strahlen zu beobachten. Der Ort nämlich, auf den man das Mikroskop einzustellen hat, um die Interferenzfranzen möglichst scharf zu sehen, liegt bei den Dimensionen des benutzten Reflexionsprismas einige Millimeter hinter der vorderen Fläche des Prismas. Es ist nun leicht, den vorderen horizontalen und verticalen Faden in eine solche Entfernung von der vorderen Prismenfläche zu bringen, dass ihre Bilder (entstanden durch Reflexion an der vorderen Prismenfläche) mit den Interferenzstreifen in dieselbe Ebene fallen. Man sieht dann durch das Mikroskop die Interferenzfranzen und das Bild der Fäden scharf, die Fäden selbst aber verbreitert und verwaschen; stellt man dann das Mikroskop so ein, dass das scharfe Bild des Fadens das verbreiterte halbt, so wird man sicher sein, die Absehlinie

1) l. c. p. 259.

mit hinreichender Genauigkeit senkrecht zur vorderen Fläche des Reflexionsprismas gestellt zu haben, d. h. also bei nahezu senkrechter Incidenz zu beobachten; der Fehler übersteigt hierbei $0,5^\circ$ nicht; er würde jedoch erst bei 3° das Resultat um 0,2 Proc. beeinflussen.

Die Beobachtung der Senkung selbst hat an dem Punkte der Querlinie des Stäbchens zu geschehen, welcher durch die Drehung desselben um eine Längsaxe bei angreifender Belastung keine Senkung erfährt (wie l. c. p. 260 gezeigt wurde). Das dort angegebene Verfahren, die Axe durch leichtes Drehen des Lagers *L* (Fig. 4) zu suchen, wurde auch jetzt angewandt. Da sich diese Axe während der Belastung verlegte, so konnte man entweder die mittlere Drehungsaxe ermitteln und an dieser beobachten, oder man machte je einen Satz Beobachtungen an der Drehungsaxe, wie sie ohne Belastung, und wie sie mit Belastung gefunden wurde, und nahm das Mittel aus den beiden erhaltenen Zahlen. Gewöhnlich wurde die letztere Methode gewählt, weil dieselbe genauer war.

Als letzte Correction ist noch die Grösse der Ein-, resp. Durchdrückung der Lager zu erwähnen.¹⁾ Sowohl die Lager, welche in eine ziemlich scharfe Kante auslaufen, wie diejenigen Stellen, mit denen das Stäbchen auf denselben ruht, erleiden bei der Belastung eine Compression, die nach Aufhebung der Belastung wieder verschwindet. Hierdurch wird die Senkung um 1—2 Proc. vergrössert. Es wird dieselbe offenbar für verschiedene Substanzen verschieden sein; es ist also nothwendig, diesen Werth für eine jede besonders bei verschiedenen Belastungen zu bestimmen. Es ergab sich:

	0,5585 kg	0,3754 kg	0,1566 kg	0,0793 kg
Sylvin (senkrecht zu der Würfffläche) .	1,41	0,70	0,35	0,22
Sylvin (senkrecht zu der Dodekaëderfläche)	1,49	0,86	0,34	0,21
Glas	2,75	1,37	0,71	0,46

1) l. c. p. 261.

Diese Zahlen (Einheit: halbe Wellenlänge des Natriumlichtes) sind die Mittel aus je ca. sieben voneinander unabhängigen Beobachtungsreihen. Dieselben wurden erhalten mit besonders zu diesem Zwecke angefertigten Klötzen der betreffenden Substanz von ca. 9 mm Breite und Dicke. Die Werthe sind für die Sylvinstäbchen nach den verschiedenen Richtungen nahezu dieselben, ihre Abweichungen liegen wenigstens innerhalb der Fehlergrenzen. Für Glas ist die Durchdrückung nahezu doppelt so gross. Diese Senkung wird offenbar in irgend einem Verhältniss zur Abnahme der Breite wachsen; es wurde angenommen, dass dieselbe der Breite umgekehrt proportional sei. Zur Prüfung dieser Annahme wurde ein Stäbchen von 3,1 mm Breite auf ein 5,1 mm dickes Glasstück gekittet und bei einer Länge von 10 mm mit 0,3754 kg belastet; gefunden wurde als Senkung 2,35; die elastische Biegung unter der Annahme $E = 7000$ für Glas ist = 0,11; mithin ist die durch die Compression der Lager und des Stäbchens hervorgerufene Senkung = 2.24. Berechnet man aus diesem Werthe den entsprechenden für 9 mm Breite, so erhält man 0,77. Gefunden wurde 0,70. Der für die Berechnung des Elasticitätscoefficienten benutzte Werth der Senkung für eine bestimmte Belastung ist also gleich dem Gesammtwerthe der Senkung s , weniger dem Werthe s_b , welcher von der Belastung herröhrt, die der Bügel E (Fig. 5) selbst ausübt, und dem Werthe s_d , der aus der Durchdrückung der Lager resultirt. Die wahre Biegung wird also sein:

$$S = s - (s_b \pm s_d).$$

Da die mittleren Fehler einer Beobachtungsreihe durchschnittlich folgende Grössen haben:

Mittlerer Fehler von $s_m_1 = 0,05$, $s_b m_2 = 0,05$, $s_d m_3 = 0,02$,

so wäre in bekannter Weise der Fehler des Resultates:

$$M = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2} = 0,07.$$

(Die Einheit der Zahlen ist die halbe Wellenlänge des Natriumlichtes.) In Wirklichkeit ist die Unsicherheit, mit welcher die Werthe S behaftet sind, bedeutend grösser. Es

kommt dies daher, dass durch die Belastung der ganze Apparat nicht nur eine Senkung erfährt, sondern auch deformirt wird. Bringt man nämlich das Gewicht ganz am Ende der Schiene *D* (Fig. 4) an, so tritt nicht nur eine Senkung des ganzen Apparates ein, sondern es erfolgt auch eine Verschiebung der Interferenzfranzen gegen eine feste Marke des Prismas; dasselbe geschieht in geringerem Maasse, wenn man das Gewicht zwischen *M* und *P₃* anbringt. Die Senkung des ganzen Apparates lässt sich eliminiren durch Anbringung des Mikroskopes am Apparat selbst, oder da es bequemer war, das Mikroskop von einem besonderen in der Wand befestigten Halter tragen zu lassen, dadurch, dass man die Interferenzstreifen vertical stellt. Das aus der Deformation der Schiene resultirende Wandern der Streifen bestand entweder in einer blossen Drehung derselben, oder es erfolgte im Sinne einer Senkung oder Hebung. Die Unsicherheit, welche hierdurch in der Bestimmung von *S* entsteht, wächst damit auf 0,2 (Halbwellen des Natriumlichtes).

Resultate.

1) Steinsalz.

In Bezug auf die Untersuchung am Steinsalz verweise ich auf die von mir¹⁾ publicirte Arbeit, in der ich die Brauchbarkeit der Methode speciell durch die Untersuchung am Steinsalz nachwies.

Gefunden wurde als Mittel:

$$\begin{aligned}E_1 &\text{ senkrecht zur Würfelfläche . . } 4030, \\E_2 &\text{ senkrecht zur Dodekaëderfläche } 3395, \\E_1/E_2 &= 1,188.\end{aligned}$$

2) Sylvian.

Untersucht wurden vom Sylvian drei Krystalle, aus denen eine grosse Anzahl (36) von Stäbchen geschnitten wurden, doch nur mit wenigen gelang es, die Beobachtungen ganz zu Ende zu führen, weil die meisten die nöthigen Belastungen

1) Koch, Wied. Ann. 5. p. 521. 1878.

nicht ertrugen. Die Stäbchen waren von Hrn. Strübin, Optiker in Basel, in sehr vollkommener Weise hergestellt.

Ich theile der Probe wegen zuerst ein vollständiges Beobachtungsbeispiel mit.

Nachdem der Apparat und namentlich die Lagerkanten sorgfältig gereinigt waren, wurde das zu untersuchende Stäbchen, an dessen unterer Seite das Glasplättchen in der angegebenen Weise befestigt war, auf die Lager aufgelegt und der Belastungsbügel B (Fig. 5) mit seinem constanten Gewichte D aufgesetzt; durch die Diopter $R_1 R_3$ (Fig. 4) $R_2 R_2$ wurden das Stäbchen und die Spitze des Belastungsapparates in die richtige Lage gebracht. Darauf wurde das Reflexionsprisma dem angekitteten Glasplättchen bis zur Berührung genähert und der Apparat dann nach Entfernung aller Gasflammen während einer Viertelstunde sich selbst überlassen. Das während der Einstellungsarbeiten durch die strahlende Wärme der Beleuchtungsflamme etwas weich gewordne Klebwachs war in dieser Zeit wieder hart geworden und bewahrte infolge dessen auch nach Herunterschieben des Reflexionsprismas seine mit der oberen Fläche des letzteren parallele Lage. Nachdem die Entfernung zwischen Prisma und Stäbchen genügend und das Mikroskop senkrecht zur vorderen Prismenfläche gestellt war, konnte die Messung der elastischen Biegung erfolgen.

Ich wähle aus dem zweiten der untersuchten Sylviankrystalle den Stab Nr. 9, dessen Längsrichtung senkrecht zur Dodekaëderfläche lag. Nachdem vermittelst der Lösung der Arretirung durch die Schraube die Anzahl der durch das Fadenkreuz gewanderten Interferenzstreifen gleich ca. 40 gefunden war, wurde jetzt die genauere Bestimmung durch Beobachtung der Anfangs- und Schlussstellung des Fadenkreuzes vermittelst Lösung der Arretirung durch die Hebelvorrichtung gemacht.

I. Reihe.

A. Die Beobachtung geschah an der Drehungsaxe, wie sie ohne Belastung gefunden war.¹⁾

<i>s</i>	<i>s_b</i>	<i>s_d</i>	<i>s_b + s_d</i>
40,4	12,9	0,49	—
40,3	12,9	—	—
40,5	12,9	—	—
40,3	12,9	—	—
40,3	—	—	—
40,4	—	—	—
Mittel 40,37	12,90	0,49	13,39
	<i>S_A</i> = 26,98.		

B. Die Beobachtung geschah an der Drehungsaxe, wie sie mit Belastung gefunden war.

<i>s</i>	<i>s_b</i>	<i>s_d</i>	<i>s_b + s_d</i>
40,5	13,0	0,49	—
40,6	13,0	—	—
40,5	12,9	—	—
40,6	13,0	—	—
40,7	—	—	—
40,6	—	—	—
Mittel 40,58	12,98	0,49	13,47
	<i>S_B</i> = 27,11.		

Hierauf wurde das Stäbchen herunter genommen, das Plättchen frisch angekittet, der Apparat gereinigt; dann das Stäbchen neu aufgelegt (jedoch um 180° gedreht) und von neuem in der angegebenen Weise beobachtet.

II. Reihe. A.

<i>s</i>	<i>s_b</i>	<i>s_d</i>	<i>s_b + s_d</i>
39,5	12,6	0,49	—
39,7	12,7	—	—
39,7	12,6	—	—
39,8	12,7	—	—
39,7	—	—	—
39,7	—	—	—
Mittel 39,68	12,65	0,49	13,14
	<i>S_A</i> = 26,55.		

B. Die Axe hatte sich nicht verlegt:

$$S_B = 26,55.$$

Es wurde jetzt das Stäbchen wiederum abgenommen und in derselben Weise verfahren; das Stäbchen wiederum um 180° gedreht.

1) Vgl. oben p. 337. Der Kürze wegen soll durch A und B bezeichnet werden die Beobachtung an der Drehungsaxe, wie sie ohne und wie sie mit Belastung gefunden wurde.

III. Reihe. A.

<i>s</i>	<i>s_b</i>	<i>s_d</i>	<i>s_b + s_d</i>
39,7	12,7	0,49	—
39,9	12,8	—	—
39,8	12,7	—	—
39,8	12,8	—	—
39,8	—	—	—
39,9	—	—	—
Mittel 39,82	12,75	0,49	13,24
$S_A = 26,58.$			

III. Reihe. B.

<i>s</i>	<i>s_b</i>	<i>s_d</i>	<i>s_b + s_d</i>
39,6	12,8	0,49	—
39,8	12,8	—	—
39,8	12,8	—	—
39,9	12,8	—	—
39,9	—	—	—
39,9	—	—	—
39,9	—	—	—
39,9	—	—	—
Mittel 39,84	12,80	0,49	13,29
$S_B = 26,55.$			

Generalmittel $S = 26,72 \pm 0,10$ für eine Belastung von 0,0625 kg. Die Einheit für die Grössen S ist immer die halbe Wellenlänge des Natriumlichtes. Es folgen nun die Dimensionsbestimmungen.

Der Abstand der Lager (l) war an der Mikrometer-schraube gemessen = 15,000 mm. Corrigirt = 15,030 mm.

Messung der Breite:

Die Sphärometerschraube bis auf die Spitze herabgeschraubt, ergab die Nullstellung:

$$13,8025 \quad 13,8029 \quad \text{Mittel } 13,8027.$$

Wurde jetzt das Stäbchen dazwischen gebracht, so ergeben sich an zehn verschiedenen Punkten des Querschnittes folgende Ablesungen an der Schraube. (Jede Zahl ist das Mittel aus zwei Einstellungen.)

$$16,917 \quad 16,916 \quad 16,902 \quad 16,900 \quad 16,900 \quad 16,898 \quad 16,909 \quad 16,914 \\ 16,910 \quad 16,907 \quad \text{Mittel } 16,907.$$

Also die Breite (b) = $16,907 - 13,803 = 3,104$ mm.

Die Messung der Dicke geschah bei jedem Stäbchen an je drei Punkten auf acht Querlinien, also im ganzen an 24 Punkten.

Nullstellung der Schraube:

$$13,8018 \quad 13,8020 \quad \text{Mittel } 13,8019.$$

Einstellungen auf das Stäbchen:

Vom Ende ohne Signatur¹⁾ — bis zur Mitte:

1) Die Stäbchen waren zur Unterscheidung signirt.

14,8200	14,8200	14,8245	14,8225
14,8175	14,8200	14,8260	14,8235
14,8200	14,8192	14,8230	14,8238.

Vom Ende mit Signatur — bis zur Mitte:

14,8255	14,8260	14,8280	14,8252
14,8293	14,8290	14,8296	14,8278
14,8295	14,8298	14,8295	14,8270
Mittel 14,8248.			

Also die Dicke $d = 14,8248 - 13,8019 = 1,0229$, davon 0,0035 (vgl. p. 331); bleibt $d = 1,019$.

Hiermit sind alle Daten zur Berechnung des Elasticitätscoëffizienten gegeben.

Die Berechnung geschah nach der Formel:

$$E = \frac{P \cdot l^3}{s \cdot \lambda_D \cdot b h^3} \left\{ 1 + 3 \frac{h^3}{l^3} \right\} \text{kg mm},$$

(wo P die Belastung, l der Abstand der Lager, b die Breite, h die Dicke, s die Anzahl der durch das Fadenkreuz gewanderten Interferenzstreifen, λ_D die Wellenlänge des Natriumlichtes bedeutet.)

In derselben Weise wurden die Beobachtungen an den anderen Stäben ausgeführt. Die Beobachtungen ergaben folgende Werthe E für die Elasticitätscoëffizienten:

Stab senkrecht zur Würfelfläche.

Nr. I	E	Nr. II	E	Nr. III	E
4.	3890	14.	3890	17.	4037
6.	3991	15.	4096	18.	4009
12.	4155	—	—	—	—
Mittel 4012		Mittel 3993		Gesammtm. 4009	Mittel 4023

Stab senkrecht zur Dodekaederfläche.

Nr. I	E	Nr. II	E	Nr. III	E
3. [1959]	2092	14.	2092	17.	2063
7. [1983]	2080	16.	2080	19.	2106
9. 2063	—	—	—	—	—
10. 2126	—	—	—	—	—
Mittel 2094		Mittel 2086		Gesammtm. 2088	Mittel 2084

Hierzu ist zu bemerken, dass den Beobachtungen an Stab Nr. 3 und 7 senkrecht zur Dodekaederfläche wegen der grossen Breite derselben kein Gewicht beizulegen ist; dieselben sind nur der Vollständigkeit wegen aufgeführt; bei der Berechnung des Mittels und des mittleren Fehlers sind dieselben nicht berücksichtigt.

3) Chlorsaures Natron.

Für die Krystalle dieses Körpers liegen nur Beobachtungen an drei Stäbchen aus demselben Krystalle geschnitten vor, an denen die Messung gelang. Dieselben ergaben als provisorische Werthe:

E_1 senkrecht zur Würfelfläche . .	4047
E_2 " " Dodekaëderfläche	3190.

Berechnet man sich aus der oben p. 343 gegebenen Tabelle die mittleren Fehler, so erhält man:

	E	Mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtungen	Mittlerer Fehler des Resultates
Sylvin senkrecht zur Würfelfläche	4009	± 91	± 34
Sylvin senkrecht zur Dodekaëderfläche	2088	± 56	± 21

Die Uebereinstimmung der erhaltenen Werthe ist befriedigend, da der mittlere Fehler des Gesammtresultates (Mittel aus den Elasticitätscoefficienten aller Stäbchen, die die gleiche Richtung im Krystall haben) entsprechend der Ungenauigkeit in der Messung der Senkung ($1-2\%$) nur ca. 1% , der des Elasticitätscoefficienten des einzelnen Stäbchens nur ca. 2% beträgt. Das Resultat wird noch günstiger, wenn man die Mittelwerthe von E für jeden Krystall miteinander vergleicht.

Krystall	E_1 senkrecht zur Würfelfläche	E_2 senkrecht zur Dodekaëderfläche
Nr. I.	4012	2094
" II.	3993	2086
" III.	4023	2084
Mittel	4009	2088

Die Abweichungen erreichen mithin nicht $1/2\%$. Hier nach kann man wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten, dass:

der Elasticitätscoefficient in den Krystallen des Sylvins für die gleiche Richtung im Krystalle eine Constante ist.

Dieses Resultat wird durch etwaige constante Fehler in den Dimensionsbestimmungen nicht alterirt, da hierdurch alle Werthe in derselben Weise beeinflusst werden. Ausser den Fehlern, die bei der Bestimmung der Dimensionen der Stäbchen und bei der Messung der elastischen Senkung gemacht werden, können noch folgende Umstände die Richtigkeit des Resultates beeinflussen.

Fällt die Richtung der Längsaxe des Stäbchens nicht genau mit der Würfel- oder Dodekaëderflächennormale zusammen, so wird die Senkung für die Stäbchen, deren Längsrichtung parallel der Würfelnormale liegt, grösser, die der Stäbchen, welche parallel der Dodekaëderflächennormale geschnitten sind, kleiner als ihr wahrer Werth gefunden werden. Da man jedoch bekanntlich bei einiger Vorsicht die vorgeschriebene Richtung auf 1° innehalten kann, so wird diese Fehlerquelle keinen grossen Einfluss ausüben. Sehr oft sind aber die Krystalle nicht homogen, indem sie im polarisierten Lichte Einschlüsse von doppeltbrechenden Substanzen oder reihen- und flächenförmig angeordnete Interpositionen von Flüssigkeitszellen zeigen. Bevor also aus einem Krystalle die Stäbchen angefertigt werden, muss man denselben sorgfältig darauf hin untersuchen, da man nur solche Krystalle gebrauchen kann, welche diese Erscheinungen nicht zeigen. Noch nothwendiger ist die genaue Untersuchung der fertigen Stäbchen, da dieselben häufig durch die Bearbeitung Sprünge erhalten.

Vergleichen wir jetzt die für den Sylvian erhaltenen Werthe mit denen der beiden anderen untersuchten Krystalle des regulären Systems, so ergibt sich:

	E_1 senkrecht zur Würfel- fläche	E_2 senkrecht zur Dodekaë- derfläche	$\frac{E_1}{E_2}$
Sylvian KCl	4010	2088	1,92
Steinsalz NaCl	4030	3395	1,19
Chlors. Natron NaClO ₃	4047	3190	1,27

Freiburg i. B., Phys. Inst. d. Univers., Nov. 1881.

XII. *Ueber absolute Maasse; von C. Bohn.*

Gauss hat in seiner grundlegenden Arbeit: „*Intensitas vis magneticæ ad mensuram absolutam revocata*“, drei Grundeinheiten, der Länge, der Zeit und der Masse gewählt. In allen späteren, absolute Maasse betreffenden Abhandlungen hat man die Gauss'schen Grundgrössen beibehalten. Dass das Raumelement (Länge) und die Zeit, diese „von der Erfahrung unabhängige Formen der sinnlichen Anschauung“ (Kant) Grundeinheiten seien, darüber wird kein Zweifel erhoben. Hingegen ist die dritte Grundgrösse, die Masse keineswegs eine gebotene. Ebenso gut als die Masse könnte man die Kraft (d. h. einen bestimmten Zug oder Druck) als Grundgrösse annehmen. Bezeichnen M , L , T , K die Einheiten der Masse, Länge, Zeit, Kraft, so lässt sich aus der bekannten Dimensionsbestimmung der Kraft: $K \neq M L T^{-2}$ durch Umkehr finden $M \neq K L^{-1} T^2$, und unschwer können nun alle physikalischen Grössen durch Kraft, Länge und Zeit, statt wie bisher durch Masse, Länge und Zeit ausgedrückt werden.

Statt der Masse lässt sich als dritte Grundgrösse auch das Maass oder der Stärkegrad der stofflichen Raumerfüllung, mit anderen Worten die Dichte wählen, und das entspricht eigentlich am besten dem Grundgedanken des metrischen Systems. Hat man die Dichte eines bestimmten Stoffes (Wasser angegebener Beschaffenheit) als Einheit gewählt, so ist die Masseneinheit nicht länger unabhängig, sondern ändert wie die Volumeneinheit oder $M \neq L^3$. Wird die Masseneinheit in astronomischer Art, mit Bezugnahme auf ihre Anziehung (Gravitation) festgestellt, so ergibt sich für die Dimension der Masse $M \neq L^3 T^{-2}$.¹⁾

Durch diese Bemerkungen wurde ich darauf geführt, dass für die Dimensionsbestimmungen und Einheiten der physikalischen Grössen zwei Grundbegriffe ausreichen, nicht deren drei erforderlich sind.

In meinen „Ergebnissen physikalischer Forschung“ (1878)

1) Maxwell, A treatise on electricity and magnetism 1. p. 4. 1873.

habe ich (p. 965) die oben angeführten Sätze aus Maxwell's Buch mitgetheilt und ausgesprochen, die Masse könne sowohl als Grundbegriff als auch als abgeleiteter angesehen werden. Ich glaube jetzt, die Wahl nicht mehr frei lassen zu können, sondern behaupte: die Masse ist keine Grundgrösse, sondern eine abgeleitete Grösse.

Der bestimmende Grund ist dieser: Das Newton'sche Gravitationsgesetz $C \cdot M_1 M_2 / L^2 = \text{Kraft} \neq M \cdot L \cdot T^{-2}$ nöthigt, um die Homogenität der Gleichung herzustellen, die Constante $C \neq M^{-1} L^3 T^{-2}$ anzunehmen. Das thun Herwig¹⁾ und P. Volkmann²⁾ auch unbedenklich. Mir hingegen ist es unzweifelhaft, dass der Factor C in dem mathematischen Ausdrucke des Gravitationsgesetzes nur eine unbenannte Zahl sein kann, d. h. von der Dimension Null für jede Grundgrösse sein muss. Hat man beispielsweise erkannt, dass die Schwingungsdauer zweier Pendel den Quadratwurzeln ihrer Längen direct, den Quadratwurzeln der Beschleunigungen verkehrt proportional sind und von sonst nichts abhängen, weder von der Weite der Schwingungen, noch dem Stoffe, noch der Zeit u. s. w., so schliesst man, die Schwingungsdauer T eines Pendels von der Länge l und der Beschleunigung g sei und könne nur sein:

$$T = \sqrt{\frac{l}{g}} \text{ mal einer unbenannten Zahl},$$

die noch zu bestimmen bleibt und bekanntlich gleich π gefunden wird. Aehnlich für den mathematischen Ausdruck des Gravitationsgesetzes. Man hat erkannt, die Anziehungen in den verschiedenen Fällen seien proportional dem Producte der Massen (M) der aufeinander wirkenden Punkte und verkehrt proportional dem Quadrat ihres Abstandes (L), hingen aber von sonst nichts ab, weder vom Stoff, noch von der relativen Bewegung, noch von der Zeit u. s. w. Ganz dieselbe Schlussweise, welche oben den Ausdruck für die Schwingungsdauer ergab, führt dahin, zu sagen: die Gravi-

1) Herwig, „Physikalische Begriffe und absolute Maasse“ 1880.

2) P. Volkmann, Wied. Ann. 16. p. 484. 1882.

tationsanziehung zwischen zwei Massen ist und kann nur sein gleich:

$$\frac{M_1 M_2}{L^2} \text{ mal einer unbenannten Zahl,}$$

die noch zu bestimmen bleibt; sie hängt nur von der Wahl der Einheiten ab. Wäre der Factor C im Ausdrucke für das Newton'sche Gesetz nicht eine unbenannte Zahl, sondern eine Function von Länge, Masse, Zeit, so würde die Anziehung durch das Product dieser Function mit $M_1 M_2 / L^2$, dargestellt, also eine neue Function dieser Grössen. Unter Benutzung der Function, welche Herwig und Volkmann für die Grösse C aufgestellt haben, findet man:

$$\text{Anziehung} = \frac{l^3}{m^2} \cdot \frac{M_1 M_2}{L^2}$$

und da l/L und m/M als Verhältnisse gleichartiger Grössen, unbenannte Zahlen sind, ergibt sich:

$$\text{Gravitationsanziehung} = \text{Zahl} \cdot \frac{L \cdot M}{T^2},$$

d. h. Proportionalität mit einer Masse (nicht dem Producte beider) und mit dem Abstande der Massen (nicht dem umgekehrten Abstandsquadrate); also offensichtlicher Widerspruch mit dem Gravitationsgesetze.

Wird, wie es allein zulässig ist, der Factor C im Ausdrucke für das Gravitationsgesetz als unbenannte Zahl aufgefasst, so folgt, wie Maxwell (ohne das weiter zu benutzen) schloss, $M \neq L^3 T^{-2}$, oder, wie ganz gleichwertig Helmholtz¹⁾ formulirt, die Dichte $\neq T^{-2}$.

Die Absicht, alle physikalischen Grössen durch Länge und Zeit allein auszudrücken, ist leicht zu erfüllen, und nachfolgend gebe ich eine Zusammenstellung der Dimensionsauswerthungen. Hinsichtlich der Ableitung verweise ich auf F. Kohlrausch²⁾ oder, um grösserer Ausführlichkeit willen, auf Herwig.³⁾ Wenn man will, kann man die nachstehenden Resultate einfach dadurch gewinnen, dass man für M in den bisher üblichen Ausdrücken $L^3 T^{-2}$ einsetzt.

1) Helmholtz, Wied. Ann. 17. p. 44. 1882.

2) Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik 1880.

3) Herwig, Physikal. Begriffe u. absolute Maasse 1880.

Grundgrössen:

Länge $\neq L$; Zeit $\neq T$.

Abgeleitete Grössen:

Fläche $\neq L^2$; Volumen $\neq L^3$,
 Winkelgeschwindigkeit $\neq T^{-1}$; Winkelbeschleunigung $\neq T^{-2}$,
 Bahngeschwindigkeit $\neq LT^{-1}$; Bahnbeschleunigung $\neq LT^{-2}$,
 Dichte $\neq T^{-3}$; Masse $\neq L^3 T^{-2}$,
 Bewegende Kraft oder Gewicht $\neq L^4 T^{-4}$; d. h. die vierfache
 Dimension einer Geschwindigkeit.

Bewegungsquantität oder Antrieb der Kraft (Impetus) $\neq L^4 T^{-3}$.

Energie (actuelle oder potentielle, mechanische Arbeit, lebendige Potenz, Wärmemenge), ferner Drehmoment $\neq L^5 T^{-4}$.

Trägheitsmoment $\neq L^6 T^{-3}$.

Spannung oder Flächendruck = $\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}$, wie hydrostatischer und hydrodynamischer, aërostaticcher und aërodynamischer Druck, Elasticitätsmodul (Torsions-, Schubmodul), verschiedene Festigkeitsmodule, Compressibilitätscoefficient, ferner molecularer Oberflächendruck von Flüssigkeiten $\neq L^2 T^{-4}$, d. i. die zweifache Dimension einer Bahnbeschleunigung.

Oberflächenspannung einer Flüssigkeit für die Einheit der Krümmung $\neq L^3 T^{-4}$.

Capillaritätscoefficient = $\frac{\text{Oberflächenspannung}}{\text{Dichte}} \neq L^3 T^{-2}$.

Diffusionscoefficient $\neq L^2 T^{-1}$.

Temperatur $\neq L^2 T^{-2}$, gleichwertig einem Geschwindigkeitsquadrat.

Coefficient der inneren Reibung von Flüssigkeiten und Gasen (η), dann Coefficient der inneren Wärmeleitung und Erkaltungsgeschwindigkeit $\neq L^2 T^{-3}$.

Coefficient der äusseren Wärmeleitung oder Wärmeabgabe coefficient, ferner Heizungscoefficient $\neq LT^{-3}$.

Verhältniss der Coeffizienten der äusseren und inneren Wärmeleitung $\neq L^{-1}$.

Sogenannte Wärmecapacität oder Wärmebedarf eines Körpers für bestimmte Wirkung ist eine Wärmemenge oder Energie oder Arbeitsgrösse, also $\neq L^5 T^{-4}$.

Auch die Schmelzwärme, Verdampfungswärme, Aus-

dehnungswärme, Spannungswärme u. s. w. sind als Wärmemengen zu fassen und also $\neq L^5 T^{-4}$. Herwig gebraucht in seinem angeführten Buch diese Bezeichnungen relativ, d. h. als Verhältnisse zwischen Wärmemengen und Massen und findet demgemäß die Dimension gleich der einer Temperatur ($L^2 T^{-2}$).

Die spezifische Wärme, d. h. das Verhältniss des Wärmebedarfs eines Körpers für bestimmte Wirkung zum Wärmebedarf der gleichen Masse Wasser für die gleiche Wirkung ist eine unbenannte Zahl oder von der Dimension Null.

Für die electrischen und die magnetischen Grössen hat man bekanntlich zwei verschiedene Maasssysteme angenommen, das electrostatische oder mechanische (soll durch den Index *s* gekennzeichnet werden) und das electrodynamische (Index *d*) oder electromagnetische. Die Maasszahlen nach electrodynamischer und electromagnetischer Einheit unterscheiden sich durch einen Factor, der eine Potenz von 2 ist, hinsichtlich der Dimensionen besteht also kein Unterschied zwischen electromagnetischem und electrodynamischem Maasse.

Ersetzt man *M* durch $L^3 T^{-2}$ in den Dimensionsformeln, wie sie bisher für die electrischen und die magnetischen Grössen aufgestellt wurden, so erzielt man zunächst den Vortheil, alle gebrochenen Exponenten fortzuschaffen, und gerade diese boten der Anschaulichkeit besondere Schwierigkeiten.

Man findet:

Electricitätsmenge:

$$E_s \neq L^3 T^{-2} \text{ (wie Capillaritätscoefficient),}$$

$$E_d \neq L^2 T^{-1} = E_s \cdot (L/T)^{-1} \text{ (wie Diffusionscoefficient).}$$

Electriche Dichte nach Volumen:

$$\varrho_s \neq T^{-2} \text{ (wie Massendichte),}$$

$$\varrho_d \neq L^{-1} T^{-1} = \varrho_s \cdot (L/T)^{-1}.$$

Electriche Flächendichte:

$$\sigma_s \neq LT^{-2} \text{ (wie Bahnbeschleunigung),}$$

$$\sigma_d \neq T = \sigma_s \cdot (L/T)^{-1} \text{ (eine Zeit).}$$

Stromstärke:

$$J_s \neq L^3 T^{-3} \text{ (dreifache Geschwindigkeitsdimension, oder wie Quotient aus Masse und Zeit),}$$

$J_d \neq L^2 T^{-2} = J_s \cdot (L/T)^{-1}$ (zweifache Geschwindigkeitsdimension, oder wie Quotient aus Masse und Länge).

Electrisches Potential:

$V_s \neq L^2 T^{-2}$ (zweifache Geschwindigkeitsdimension),
 $V_d \neq L^3 T^{-3} = V_s \cdot (L/T)^{-1}$ (dreifache Geschwindigkeitsdimension).

Electrischer Leitungswiderstand:

$R_s \neq L^{-1} T$ (reciproke Geschwindigkeit),
 $R_d \neq LT^{-1} = R_s \cdot (L/T)^2$ (Geschwindigkeit).

Capacität:

$C_s \neq L$ (Länge),
 $C_d \neq L^{-1} T^2 = C_s \cdot (L/T)^{-2}$.

Magnetismusmenge oder Polstärke¹⁾:

$\omega_s \neq L^2 T^{-1}$ (wie Difusionscoefficient),
 $\omega_d \neq L^3 T^{-2} = \omega_s \cdot (L/T)^{+1} = E_s$ (wie Capillaritätscoefficient).

Magnetisches Moment oder Stabmagnetismus:

$\mu_s \neq L^3 T^{-1}$,
 $\mu_d \neq L^4 T^{-2} = \mu_s \cdot (L/T)^{+1}$.

Magnetisches Potential:

$V'_s \neq L^3 T^{-3}$ (dreifache Geschwindigkeitsdimension oder wie Masse durch Zeit),
 $V'_d \neq L^2 T^{-2} = V'_s \cdot (L/T)^{-1}$ (zweifache Geschwindigkeitsdimension).

Magnetisches Feld, auch Horizontalkomponente des Erdmagnetismus:

$H_s \neq L^2 T^{-3}$ (wie innerer Wärmeleitungscoefficient oder Reibungscoefficient),
 $H_d \neq LT^{-3} = H_s \cdot (L/T)^{-1}$ (wie Bahnbeschleunigung).

In vorstehender Zusammenstellung ist der bekannte Satz hervorgehoben, dass das Verhältniss des electrostatischen und des electrodynamischen Maasses derselben Grösse eine Potenz

1) Clausius findet die Dimension anders (Wied. Ann. 16. p. 539. 1881.) Demgemäss wäre $\omega_s \neq L^4 T^{-3}$ und ω_d wie oben.

einer Geschwindigkeit ist, — welche Clausius die kritische Geschwindigkeit nennt.

Die meisten Autoren begnügen sich, anzugeben, in welchen Fällen es am bequemsten und damit am empfehlenswerthesten sei, das eine oder das andere Maasssystem zu gebrauchen. Fleeming Jenkin¹⁾ aber fügt dem noch zu, diese doppelte Art zu messen, führe keine grössere Misslichkeit oder Unzükommlichkeit (inconvenience) mit sich, als der Gebrauch von Kette, Ruthe, Faden, Knoten in Feldmessung und Schiffahrt gegenüber den Zollen, Fussen, Metern in Maschinenbeschreibung u. s. w., oder als die Flächengrösseangabe bald nach Acker, Tagwerk, Morgen, Joch u. s. w., bald nach Quadratcentimeter u. a. Dieser Meinung kann ich jedoch nicht beistimmen. Denn Kette, Ruthe, Faden, Knoten, Meile, Zoll, Meter u. s. f. sind lauter Grössen derselben Dimension, nämlich einfach Längen, die Angaben nach einer Einheit werden durch Multiplication mit einer reinen Zahl sofort in Angaben nach der anderen Einheit umgewandelt. Ebenso haben die verschiedenen Flächenmaasse genau die gleiche Dimension, die doppelte einer Länge. Das landwirthschaftliche Flächenmaass Tagwerk ist, wörtlich genommen, eine Arbeitsgrösse im Verhältniss zu einer Zeit, und ähnlich ist Joch zu verstehen; ein Tagwerk oder ein Morgen Fläche kann gerade während eines Arbeitstages oder an einem Morgen in gewöhnlicher Art landwirthschaftlich bearbeitet (z. B. geplügt) werden, ein Joch gerade von einem Gespanne (Joche) Ochsen binnen eines Arbeitstages bearbeitet werden. Es kommen im täglichen Gebrauche noch manche Maassangaben vor, welche wörtlich genommen Unsinn aussagen. So, wenn man die Entfernung zweier Orte durch eine Zeitangabe, eine Stunde z. B., ausdrückt; das Verständniss ist leicht: gemeint ist, die Entfernung (Länge) könne von einem Fussgänger mit mittlerer Geschwindigkeit in Zeit einer Stunde zurückgelegt werden. Aehnlich liegen stillschweigende Voraussetzungen unter, wenn man die Menge eines Bekleidungsstoffes durch eine Länge ausdrückt. Es genügt die Angabe

1) Fleeming Jenkin, Textbook of electricity. 4. Ausg. p. 108. 1878.

soviel Meter oder Ellen, wenn es überhaupt nur auf den Flächeninhalt ankommt, die Form als Rechteck vorausgesetzt wird und die Breite bekannt ist. Aber durchaus nicht so einfach ist es zu verstehen, dass und wie eine und dieselbe electriche oder magnetische Grösse durch Multiplikation verschiedener Einheiten ausgedrückt werden könnte.

Nach meinem Dafürhalten besteht geradezu Widerspruch zwischen dem electrostatischen und dem electrodynamischen Maasssysteme. Eine Stromstärke z. B. kann nicht gleichberechtigt durch das Quadrat einer Geschwindigkeit (electrodynamisch) und durch den Cubus einer Geschwindigkeit (electrostaticisch) dargestellt werden.

Beide Maasssysteme nehmen ihren Ausgang von Erscheinungen, welche man die Grundphänomene der Electricitätslehre und des Magnetismus zu nennen pflegt, und für welche man ein dem Newton'schen Gravitationsgesetze ähnliches Gesetz gelten lässt. Man definiert Einheit der Electricitäts-(Magnetismus-)Menge jene, die auf die gleich grosse Menge aus der Entfernungseinheit die Krafteinheit ausübe.

Ist man aber berechtigt, die fraglichen Erscheinungen so zu deuten, als sei die Wirkung zweier Mengen Electricität (oder Magnetismus), die dem Entfernungsquadrat verkehrt proportional ist, eine Kraft, in dem Sinne und von der Dimension, wie in der Mechanik, z. B. wie die Gravitationsanziehung? Ist diese Wirkung einer bewegenden Kraft $\neq L^4 T^{-4}$ oder ist sie einer Beschleunigung $L T^{-2}$ gleichzusetzen? Da man von diesen Auffassungen der sogenannten Grundphänomene ausgehend zu widersprechenden Ergebnissen geführt wird, so können nicht beide Auffassungen zulässig sein (vielleicht keine).

Man kann sich ein Electricitätsquantum in einem unendlich kleinen Raume (Punkt) denken, und zwar entweder positiver oder negativer Art. Es ist aber zu bedenken, dass wenn sich zwei electriche Körper einander nahe treten (ob gross im Volumen oder klein oder unendlich klein, ändert nichts wesentlich), eine Influenz oder Induction eintritt, d. h. nach gewöhnlicher Sprechweise eine andere Vertheilung der Electricität, Aenderung der localen Dichte der

Electricität. Also besteht nicht die ganze Wirkung der zwei Electricitätsmengen auf einander in einer ponderomotorischen Anziehung oder Abstossung. Zu erinnern ist noch, dass bei Festsetzung der Electricitätsmengeneinheit in der gewöhnlichen Art Rücksicht auf das Dielectricum zu nehmen ist; die oben angeführte Definition müsste streng genommen dadurch ergänzt werden, dass man ein bestimmtes Zwischenmittel angibt, z. B. Luft im Normalzustande oder etwa sogenanntes Vacuum.

Man pflegt sich auch eine Quantität positiven oder negativen Magnetismus in einem unendlich kleinen Raum zu denken, das ist aber wohl eine zu weit gehende Abstraction, da es keine unipolaren Magnete gibt, beide hypothetisch entgegengesetzte Magnetismen stets zusammen vorkommen, während allerdings ein electrischer Körper jeweils nach einer Art electrisirt ist, anders ausgedrückt jeweils nur positiv oder nur negativ electrische Eigenschaft besitzt. Auch Magnete (oder Pole) üben Induction auf einander aus, d. h. bei Nähe der Pole oder Magnete wird der magnetische Zustand oder die magnetische Anordnung geändert, die Wirkung der zwei Magnete oder Pole auf einander ist durch die ponderomotorische Anziehung (oder Abstossung) noch nicht vollständig beschrieben. Dass auch die ponderomotorische Wirkung zweier Magnetpole auf einander von der Zwischensubstanz, davon ob und wie stark diese diamagnetisch ist, bedingt wird, dass in die übliche Definition der Polstärken-einheit, also die Angaben des Zwischenmittels (des Diamagneticums) eingehen müsste, darf in Erinnerung gebracht werden.

Um in die Maassangaben electrischer und magnetischer Grössen mehr Klarheit zu bringen, scheint es mir zweckmässig, nicht von den für die Auffassung (auch für das Experiment) nicht genügend einfachen sogenannten Grunderscheinungen auszugehen, sondern von unbestrittenen und einfacheren Vorgängen. Ein tauglich scheinender Satz ist jener, der die vollständige Umsetzbarkeit der ganzen Stromarbeit in eine Wärmemenge (Energie oder mechanische Arbeit) ausspricht. Bezeichnet J die Stromstärke, V die electro-

motorische Kraft oder einen Potentialunterschied, t die Stromdauer, Q eine Wärmemenge, so ist bekanntlich $VJt = Q$. Da nun $Q \neq L^5 T^{-4}$, so findet man:

$$VJ \neq L^5 T^{-5}.$$

Könnte man noch die Dimension von V/J angeben, so wäre die Dimensionsermittlung aller electrischer und magnetischer Grössen — der letzteren mit Hülfe des Satzes von der Aequivalenz eines Magnets mit einem zu seiner Axe rechtwinkeligen Kreisstrome leicht. Nun ist nach dem Ohm'schen Gesetze V/J ein Leitungswiderstand R . Gerade in der Dimensionsbestimmung des Leitungswiderstandes nach electrostatischem und electrodynamischem Maass zeigt sich ein auffälliger Widerspruch; nach dem ersten Maasssysteme ist der Widerstand einer umgekehrten Geschwindigkeit gleichwertig oder proportional, nach dem zweiten aber einer Geschwindigkeit selbst.

Schon vor langer Zeit wurde der Leitungswiderstand als eine Verzögerung der Entladung, als eine umgekehrte Geschwindigkeit aufgefasst. Die schönen Untersuchungen von Riess¹⁾ stellen die Identität von Leitungswiderstand und Verzögerungswert fest. Mit je kleinerer Geschwindigkeit die electrische Ausgleichung oder die Ausbreitung eines electrischen Zustandes durch einen Körper erfolgt, desto grösser ist dessen Leitungswiderstand (wie das electrostatische System aussagt), nicht desto kleiner (wie wegen direkter Proportionalität mit Geschwindigkeit im electrodynamischen Maasssystem behauptet wird). Nach Analogie des Reibungswiderstandes u. s. w. kann man, wie mir scheint, unbedenklich den Leitungswiderstand einer Geschwindigkeit verkehrt proportional nehmen, oder $R \neq L^{-1} T$. Dieses angenommen oder zugegeben, folgt aus:

$$VJ \neq L^5 T^{-5} \quad \text{und:} \quad \frac{V}{J} \neq L^{-1} T,$$

$$\text{dass:} \quad J \neq L^3 T^{-3} \quad \text{und:} \quad V \neq L^2 T^{-2}.$$

Das steht im Einklange mit den Angaben des electrostatischen Maasssystems. Definirt man die Einheit der

1) Riess, „Lehre von der Reibungselectricität“ 1. p. 26. 1853.

Electricitätsmenge als jene, die während der Zeiteinheit in einem Strome von der Stärke Eins durch den Querschnitt des Leiters geht, so erhält man, unter Zuziehung des Satzes von der Aequivalenz eines Magnets und eines Kreisstromes, für alle electricischen und magnetischen Grössen die Dimension ganz übereinstimmend mit dem electrostatischen Maasssysteme.

Dieses verdient meines Erachtens auch noch aus anderen Gründen den Vorzug vor dem electromagnetischen. Nach ihm wird nämlich die Volumendichte der Electricität $\neq T^{-2}$, gerade wie die Massendichte oder das Maass der stofflichen Raumerfüllung, während das electrodynamische System zu dem unvorstellbaren Ausdrucke $\varrho_d \neq L^{-1} T^{-1}$ führt, der keine Analogie mit jenem unbezweifelten für die Stoffdichte bietet.

Ferner kann man sich eine Capacität wohl vorstellen als eine Flächenausdehnung im Verhältniss zu einem Abstande, d. h. also $\neq (L^2 : L)$ oder $\neq L$. So wird die Capacitätsdimension auch im electrostatischen Maasssysteme gefunden; unter $C_d \neq L^{-1} T^{-2}$ kann ich mir hingegen nichts vorstellen.

Die Dimension einer Electricitätsmenge $L^3 T^{-2}$, wie sie gefunden wird, wenn man ausgeht von der Aequivalenz von JVt mit einer Arbeit und der Gleichwerthigkeit eines Leitungswiderstandes mit einer umgekehrten Geschwindigkeit, gibt $(E_1 E_2) / l^2 \neq L^4 T^{-4}$, führt also zur Dimension einer bewegenden Kraft oder eines Gewichts für die Wirkung zweier Electricitätsmengen auf einander. In dem hier vertretenen, mit dem electrostatischen zusammenfallenden Maasssysteme ist die Dimension einer Polstärke oder Magnetismenge $w \neq L^2 T^{-1}$, und das gibt $(w_1 w_2) / l^2 \neq L^2 T^{-2}$, führt also zur Dimension eines Geschwindigkeitsquadrats oder einer Temperatur.¹⁾ Was man sich darunter etwa vorstellen könnte, will ich hier nicht ausführen, sondern nur daran erinnern, dass der Begriff einer Magnetismusmenge, d. h. eines

1) Nimmt man das electrostatische Maass der Magnetismusmenge in Uebereinstimmung mit Clausius, so liefert $(w_1 w_2) / l^2 \neq L^6 T^{-6}$, das ist die sechsfache Dimension einer Geschwindigkeit.

unipolaren Magnets von verschwindend kleinen Abmessungen hinsichtlich der Zulässigkeit Bedenken erregt.

Nach Vorstehendem, dem sich noch manches in gleicher Richtung gehende anfügen lässt, halte ich dafür, das sogenannte electrostatische Maass sei das allein zulässige, das sogenannte electrodynamische oder electromagneticische aber sei zu verlassen.

P. Volkmann verallgemeinert den Begriff der Masse als Maass für die Quantität des Trägers der Wirkung und fasst ponderable, electrische und magnetische Mengen, ebenso Stromintensitäten einfach als Massen.¹⁾ Dadurch kommt er natürlich zu Dimensionsangaben, die wesentlich verschieden von den bisherigen sind. Man kann dieses System prüfen an der Homogenität der Gleichung $VJt = Q$. Da aber nach Volkmann:

$(\dim V) = [m l^2 t^{-2}]$, $(\dim J) = [m]$, $(\dim t) = [t]$,
so ergibt sich $(\dim VJt) = [m^2 l^2 t^{-1}]$. Hingegen ist auch bei Volkmann: $(\dim Q) = [m l^2 t^{-2}]$, also entschiedener Widerspruch vorhanden.

Aschaffenburg, 20. September 1882.

XIII. Zur Rechtfertigung der von R. Kohlrausch bei seinen Untersuchungen über Contactelectricität angewandten Methode; von E. Gerland.

Bei den mannigfachen Arbeiten, welche der vor kurzem neu entfachte Streit über die grösse Berechtigung der Contact- oder chemischen Theorie hervorgerufen hat, sind namentlich von Exner²⁾ und von Zahn³⁾ die Untersuchungen R. Kohlrausch's und meine eigenen über diesen Gegen-

1) Volkmann, Wied. Ann. **16**. p. 481. 1882.

2) Exner, Wien. Ber. **82**. II. Abth. p. 376 und **80**. II. Abth. Dec.-Heft 1879.

3) Dr. W. v. Zahn, Untersuchungen über die Contactelectricität Leipzig 1882.

stand in einer Weise besprochen, welche mich zu den folgenden Bemerkungen nöthigt.

Da Exner's Versuchen alsbald andere entgegengestellt wurden, welche keineswegs zu den von ihm erhaltenen Resultaten führten, da auch vielfach die Berechtigung der von ihm beliebten Deutungen derselben bestritten wurde, so glaubte ich, von einer Verwahrung gegen die bei dieser Gelegenheit geübte ziemlich abfällige Kritik meiner Versuche absehen zu sollen. Der Widerspruch, der darin liegt, dass die Methode Kohlrausch's volle Anerkennung erfährt, im Gegensatze zu meinen nach ihr angestellten Versuchen, ist zu offenbar, als dass ich es dem unbefangenen Leser nicht hätte überlassen sollen, sich darüber ein Urtheil zu bilden. Dazu hatte ich ihn durch die ausführliche Mittheilung meiner Versuche in den Stand gesetzt, hatte auch nicht versäumt, die gewonnenen Zahlen zu controliren. Die Uebereinstimmung der nach ganz verschiedenen Methoden erhaltenen Werthe für die electromotorischen Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen hätte Exner wohl abhalten müssen, lediglich auf die dabei gefundene Thatsache hin, dass sich der Werth $M|H_2O$ nicht direct, sondern nur in der Combination $M|M_1 + M_1|H_2O$ erhalten liess, eine Beobachtung, die ich übrigens nicht allein gemacht habe, die Resultate meiner Versuche kurzer Hand zu verwerfen. Wenn man sich über derartige Schwierigkeiten mit der einfachen Bemerkung hinwegsetzt, dass „die¹⁾ vielen Irrthümer“ (anders Denkender) „sich von selbst lösen, sobald man den Boden der Contacttheorie verlässt“, so ist dies allerdings bequem, dürfte aber wohl kaum Aussicht auf allgemeine Billigung haben.

Viel weiter, wie Exner, geht nun aber von Zahn. Er verwirft von vornherein die Methode Kohlrausch's und fragt (p. 6), ob man wohl noch die von ihm gefundenen Werthe neben anderweit erhaltenen werde fortführen dürfen. Es wird wohl nicht zu bezweifeln sein, dass von Zahn zu den fortzuführenden Werthen auch die von ihm gefundenen rechnet; aber man traut seinen Augen kaum, wenn man drei Seiten weiter (p. 9) liest, dass diese Werthe nach einer

1) Exner, Wien. Ber. **80.** II. Abth. 1879. p. 17 des Separ.-Abz.

Methode erhalten wurden, welche ihr Urheber selbst als eine Combination der Methoden Hankel's und Kohlrausch's bezeichnet. Er ändert nämlich das Hankel'sche Verfahren nach Kohlrausch's Vorgang dahin ab, dass er in die Ableitung der einen Condensatorplatte zur Erde noch eine als constant zu betrachtende electromotorische Kraft einschaltet und erhält so für seine Versuchsresultate dieselbe Controle, wie sie Kohlrausch für höchst wünschenswerth erachtete. Wenn nun auch von Zahn diese Controle für sehr werthvoll erklärt, wenn er vermuthet (p. 10), dass der in der Unvollkommenheit der Methode Kohlrausch's beruhende Fehler kleiner sei, als der Beobachtungsfehler, den man bei seinen eigenen Beobachtungen zu befürchten habe, so erscheint es als eine völlig widersprechende Forderung, trotzdem Kohlrausch's so wohl begründete Autorität künftighin nicht mehr gelten zu lassen.

Ehe ich nun versuche, die Entstehung dieses Widerspruchs aufzuklären, sei es mir gestattet, die Methode Kohlrausch's den ihr erhobenen Bedenken gegenüber zu rechtfertigen.

Der gewichtigste Einwand, den man auch neuerdings von anderer Seite¹⁾ dem in Rede stehenden Verfahren gemacht hat, ist der, dass „bei directer Verbindung der Platten und bei der Verbindung mit den Polen der Säule die Capacitäten der geladenen Flächen, also die Vertheilungen der Electricitäten sich ändern.“ Da Kohlrausch so sorgfältig in seinen Electrometern die infolge geänderter Vertheilung zu befürchtenden Ungenauigkeiten vermieden hat, so wird man annehmen dürfen, dass er auch bei seinen Versuchen diese Fehlerquelle nicht übersah, wenn er dies auch nicht ausdrücklich bemerkte. Vermieden hat er sie wenigstens in seinen Versuchsresultaten, was ja von Zahn, wie wir sahen, zugibt, indem er nur solche Werthe zuließ, bei denen die mögliche Grösse dieser Fehler kleiner war, wie die ausserdem zu befürchtenden Beobachtungsfehler. Er nimmt ja doch nur Werthe an, die auf zweierlei Weise, mit und ohne Einschaltung des Elementes, gefunden wurden. Somit war

1) cf. G. Wiedemann, die Lehre von der Electricität. Braunschw. 1882. 1. p. 198.

er jedesmal im Stande, die Grösse des Einflusses geänderter Vertheilung zu übersehen. Wenn er also auch für theoretische Betrachtungen noch vorhanden war, so war er doch experimentell völlig unschädlich. Innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler haben also die von ihm gefundenen Zahlen denselben Anspruch auf Richtigkeit, wie andere auf experimentellem Wege gefundene physikalische Constante auch. Wenn dem Hankel'schen Verfahren, wobei eine Platte zur Erde abgeleitet gehalten wird, jener Vorwurf auch nicht zu machen ist, so trifft es dagegen der gewiss ebenso gewichtige, dass es die Erdableitung als unverändert ansieht, ohne sich davon zu versichern. Nach dem Vorgange von Kohlrausch hat erst von Zahn diesen Einwand durch die Einschaltung des Maass-Daniells und der dadurch möglichen Controle beseitigt. Aber gerade er hat dann auch am wenigsten Recht, den obigen Vorwurf zu erheben.

Ob wirklich der Fehler der durch veränderte Vertheilung hervorgerufen werden kann, die Zuverlässigkeit der von ihm gegebenen Zahlen nicht beeinträchtigt, lässt sich nun bei Kohlrausch's Versuchen auch prüfen, während dies bei den Hankel'schen unmöglich ist. Von Zahn ist freilich anderer Ansicht. Zwar hat er Recht (p. 11), wenn er das Putzen der Platten mit Oel verwirft, und findet, dass Kohlrausch keine nähere Angabe über seine Art des Putzens gegeben hat. Will man also wissen, wie Kohlrausch seine reinen Oberflächen erhielt, so muss man verschiedene Putzmethoden prüfen und falls eine derselben Platten herzustellen erlaubte, welche die Kohlrausch'schen Zahlen wieder beobachten liessen, so dürfte man daraus folgern, entweder, dass man die Putzmethode Kohlrausch's gefunden, oder dass man es mit ganz gleichen und dann doch wohl reinen Oberflächen zu thun habe. Jedenfalls würde die Möglichkeit des Wiederfindens der Kohlrausch'schen electrischen Differenzen den Grad der Annäherung an die entsprechenden physikalischen Constanten genau beurtheilen lassen. Dies ist nun in meiner Arbeit geschehen. Kohlrausch's und meine Zahlen für dieselbe electrische Differenz sind oft genug nebeneinander gestellt worden, und man hätte wohl erwarten können, dass von Zahn diese

Thatsache nicht vollständig mit Stillschweigen übergangen und infolge davon einen weiteren Vortheil der Hankel'schen Bestimmungen behauptet hätte, der nicht vorhanden ist. Genauer wenigstens, wie ich es gethan habe, lässt sich der Zustand einer Metallocberfläche wohl schwerlich physikalisch definiren, von Zahn selbst hat es wenigstens nicht gethan (p. 18 ff.)

Nun habe ich allerdings die electrischen Differenzen von reinen Metallen bestimmt, welche als galvanoplastische Ueberzüge auf Platten des käuflichen Metalles sich befinden. Den Beobachtungen Kohlrausch's und meinen Erfahrungen zu folge sind die Bedenken von Zahn's gegen deren Anwendung doch wohl sehr übertrieben. Selbstverständlich freilich wird man „gelb gewordene Versilberungen, missfarbige oder gar poröse Ueberzüge“ ebenso ausschliessen, wie solche, welche zu dünn sind. So lange aber das directe Versuchsresultat Kohlrausch's nicht ebenfalls auf experimentellem Wege als unrichtig nachgewiesen ist, und so lange nicht bessere Methoden, Platten aus ganz reinen Metallen herzustellen, angegeben werden, wird man aus der Anwendung solcher Ueberzüge keinen Einwand von einem Gewichte hernehmen können.

Sind somit die gegen Kohlrausch's Methode erhobenen Bedenken, denen eine gewisse Berechtigung zuzuschreiben war, ganz und gar nicht geeignet, die Brauchbarkeit der von ihm erhaltenen Resultate zu beeinträchtigen, so gilt dies um so mehr von den weiteren Einwänden, die von Zahn erhebt, da sie lediglich auf Missverständnissen beruhen. Durch solche klärt sich denn auch der oben aufgedeckte Widerspruch in von Zahn's Schrift leicht auf. Kohlrausch hat bekanntlich anfangs nach einer unvollkommneren Methode gearbeitet, wie später. Bei seinen ersten Untersuchungen waren die Oberflächen seiner Platten nicht vollständig gereinigt, und er begnügte sich, die Drähte, welche die Pole des Elementes mit den Condensatorplatten verbanden, voneinander und von der sie haltenden Hand durch Kork zu isoliren.¹⁾ Während seiner Versuche stiegen ihm aber Bedenken gegen die Genauigkeit der Resultate derselben auf. Er brach sie also ab, benutzte sie nur zum Nachweise des

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. 82. p. 10. 1851.

Gesetzes der Spannungsreihe, construirte seinen Condensator und Commutator und gelangte dann erst zu seinen definitiven Zahlen. Dabei waren die Poldrähte des Elementes, wie es die seiner Abhandlung zugefügte Figur unzweifelhaft ergibt, isolirt zu den auf Schellacksäulchen aufgesetzten Quecksilber-näpfchen geführt, die dann mit den Condensatorplatten wiederum durch isolirte Drähte verbunden waren.¹⁾ Das Element aber bestand aus Glasgefassen, deren Flüssigkeiten durch Bindfäden communicirten, welche in heberförmig gebogenen Glasrörchen verliefen. Thonwände (wie Wiedemann²⁾ angibt) wandte er zur Trennung derselben nicht an. Ich verfuhr ebenso, nur dass ich statt des Daniell'schen ein Meidinger'sches Element benutzte. Wenn demnach von Zahn angibt (p. 5), dass Kohlrausch sein Daniell'sches Element durch Holz und Kork hinreichend zu isoliren geglaubt habe, während dasselbe von mir durch einen (allerdings mit einem Fragezeichen versehenen) Porzellanuntersatz erstrebt worden sei, so ist dies ein Irrthum; wir haben beide die Isolirung mit Glas und Schellack erstrebt. Die Isolirung durch Glas ist ja nun vielleicht ein wenig veränderlich je nach dem Feuchtigkeitszustand der umgebenden Luft. Jedoch ist daraus durchaus kein Einwand zu erheben, da die electromotorische Kraft des Elementes nur für die kurze Zeit, welche ein Versuch in Anspruch nahm, als constant angesehen wurde. Dies ist aber unbedenklich, sobald man die Werthe der electrischen Differenzen als constante betrachten darf, und dass dies zulässig ist, haben wir gesehen.

Von Zahn übersah, dass Kohlrausch möglichst für Isolation gesorgt hatte, wohl hauptsächlich, weil bei seinen eigenen Versuchen die Ableitung einer Platte zur Erde nöthig war. Das hat ihn denn auch eine allerdings sehr ungenaue, wenn nicht unrichtig ausgedrückte Stelle in Kohlrausch's zweiter Abhandlung³⁾ gänzlich missverstehen lassen. Kohlrausch sagt da allerdings, „dass weder die Daniell'sche Kette, noch der die Platten unmittelbar verbindende Draht isolirt sind“,

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. 88. Taf. IV Fig. 4. 1853.

2) l. c. p. 198.

3) Kohlrausch, Pogg. Ann. 88. p. 470. 1853.

und so scheint v. Zahn ganz in seinem Rechte zu sein, wenn er (p. 5) glauben möchte, Kohlrausch habe bei Einschaltung der einfachen Drahtverbindung eigentlich in der Art der Hankel'schen Methode gearbeitet. Ich will hier kein Gewicht darauf legen, dass dies höchstens umgekehrt der Fall sein könnte, da die betreffenden Arbeiten Kohlrausch's älter sind, wie die Hankel's, möchte aber doch fragen, wie von Zahn diese Annahme mit der genauen Beschreibung seines Verfahrens, welche Kohlrausch zwei Seiten vorher gibt, in Einklang bringen will. Solche unverständliche und unzureichend ausgedrückte Stellen finden sich nun bei Kohlrausch mehr, und das ist der Grund, warum ich zur Zeit geglaubt habe, mit der Mittheilung meiner Versuche und der Befprechung der Kohlrausch'schen so ausführlich sein zu müssen. Ich habe dort auch die Stelle so aufgefasst, wie sie allein Sinn geben kann, dass Kohlrausch nach Anbringung der geladenen Schellackmasse entweder die Poldrähte des Elementes oder die Verbindungsdrähte der Condensatorplatten mit den Näpfchen voneinander isolirt am Electrometer prüfte, oder dass er dies that, nachdem in gewöhnlicher Weise die Verbindung hergestellt war.

Hier nach glaube ich dargethan zu haben, dass die Zweifel an der Richtigkeit der von Kohlrausch und mir erhaltenen Constanten für die electrischen Differenzen verschiedener Körper grundlos sind.

Zum Schlusse seien noch ein Paar Worte über die von Kohlrausch sogenannte Parteilichkeit des Condensators erlaubt. Ich habe den Grund derselben in dem grösseren oder geringeren Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre gesucht, während Kohlrausch zu ihrer Erklärung an die Ladungen der äusseren Wand des Hauses denkt, Hankel und v. Zahn electrische Zimmerluft dafür verantwortlich machen, Schultze-Berge¹⁾ endlich in der Influenz verstärkter äusserer Electricitätsmengen den Grund dieser Störungen sucht. Da aber Kohlrausch²⁾ die Influenzwirkung einer ganz in der Nähe

1) Schultze-Berge, Ueber die Electricitätserregung beim Contact von Metallen u. Gasen. Inaug.-Diss. Berlin 1880 u. Wied. Ann. 12, p. 297. 1881.

2) Kohlrausch, Pogg. Ann. 88, p. 469. 1853.

einer Condensatorplatte befestigten Schellackmasse, von Zahn (p. 16) die Einwirkung einer über den Condensator gestülpten Glasglocke als überraschend gering fanden, da ferner Schultze-Berge die Störungen als nach Richtung und Grösse sehr variabel beobachtete, ja dieselben zeitweise ganz wegfielen, so scheinen diese Thatsachen geeignet, meine Hypothese zu stützen. Ebenso dürften die von beiden letztgenannten Forschern als hinreichend schützend befundene Einschliessung des Condensators sich mit derselben sehr gut vereinigen lassen.

Kassel, 2. Januar 1883.

XIV. Zur Volumenänderung der Metalle beim Schmelzen. Notiz von F. Nies u. A. Winkelmann.

Roberts und Wrightson¹⁾ haben das specifische Gewicht einer Reihe von Metallen im festen und flüssigen Zustande bestimmt und folgende Werthe gefunden:

	Specifiches Gewicht		Differenz in Prozenten
	im festen <i>s</i>	im flüssigen Zustande <i>s</i> ₁	
Wismuth . . .	9,82	10,055	+ 2,3
Kupfer	8,8	8,217	- 7,1
Blei	11,4	10,37	- 9,93
Zinn	7,5	7,025	- 6,76
Zink	7,2	6,48	- 11,10
Silber	10,57	9,51	- 11,2
Eisen	6,95	6,88	- 1,02

Diese Zahlen können so aufgefasst werden²⁾, als ob sie in Widerspruch ständen mit Resultaten, welche wir bei der Untersuchung der Volumenänderung einiger Metalle gefunden haben³⁾, und nach welchen das flüssige Metall bei der Schmelz-

1) Roberts u. Wrightson, Nature **24.** p. 470. 1881. Beibl. 5. p. 817. 1881.

2) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. **17.** p. 576. 1882.

3) Nies u. Winkelmann, Wied. Ann. **18.** p. 43. 1881.

temperatur meistens ein kleineres Volumen besitzt als das feste bei derselben Temperatur. Diese Auffassung ist aber eine unrichtige. Denn die obigen Werthe der spec. Gewichte im festen und flüssigen Zustande beziehen sich nicht auf die gleiche Temperatur; vielmehr gilt der eine Werth s für die gewöhnliche Zimmertemperatur, der andere Werth s_1 für die Schmelztemperatur. Es geht dies aus einer Arbeit von Wrightson¹⁾ hervor, welche über Eisen und Stahl handelt. Betreffs der beiden in obiger Tabelle angeführten Werthe für Eisen 6,95 und 6,88 heisst es dort: „Sechs so erhaltene Diagramme zeigen, dass das specifische Gewicht des flüssigen Metalls (Eisen) 6,88, das des plastischen 6,5, das des kalten 6,95 beträgt.“

Da also die Zahlen der obigen Tabelle sich auf verschiedene Temperaturen beziehen, so lassen sie die Frage, ob der ohne Temperaturänderung herbeigeführte Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand mit einer Vergrösserung oder Verminderung des Volumens verbunden sei, ganz unberührt und können daher unseren Resultaten weder widersprechen, noch dieselben bestätigen.

Nur die schon bezeichnete Beobachtung Wrightson's über das Eisen lässt eine Vergleichung mit unseren Resultaten zu. Dass diese eine vollständige Uebereinstimmung darstellt, erhellt noch näher aus den folgenden Sätzen, die sich dem bereits citirten anschliessen: „Aus diesen sowie aus den ersterwähnten Versuchen geht hervor, dass beim Uebergange vom festen zum flüssigen Zustande Eisen sich von der Dichte des festen Metalls 6,95 bis zu der des plastischen 6,5 allmählich ausdehnt und dann eine plötzliche Contraction bis zur Dichte 6,88 erfährt. Dasselbe Phänomen kann man sich leicht veranschaulichen, wenn man eine eiserne Kugel vermittelst einer Gabel vorsichtig in ein Bad von flüssigem Eisen gleiten lässt. Anfangs sinkt dieselbe, kommt nach wenigen Secunden in die Höhe und erhebt sich zum Theil über die Oberfläche des geschmolzenen Metalls, bis sie schmilzt.“

Hohenheim, November 1882.

1) Wrightson, Beibl. 5. p. 188. 1881.

XV. *Berichtigung; von A. Guébhard.*

Erst kürzlich, nach langer Abwesenheit von Paris, ist mir ein Aufsatz des Hrn. W. Voigt bekannt geworden, der im Augustheft dieser Annalen¹⁾ als „Theorie der electro-chemischen Experimente des Hrn. G.“ erschienen ist, mit meinem Verfahren aber eigentlich nichts zu thun hat und ein rein theoretischer Angriff ist gegen das von mir bisher rein experimentell abgeleitete Aequipotentialformgesetz²⁾ der unter besonderen Bedingungen erzeugten Nobili'schen Farbenringe.

Es ist gewiss keinem Leser entgangen, dass meine, von Hrn. Voigt doch wörtlich übersetzte Hauptangabe, dass ich verticale, cylinderförmige, überall gleich weit (wenn auch wenig) von der Platte entfernte Electroden anwandte, mit der theoretischen Annahme „punktformiger“ oder die Platte berührender Electroden vertauscht worden ist. Es bedarf ferner kaum der Erwähnung, dass die — physikalisch absolut unbegründete — Voraussetzung eines gleichförmigen Potentials der Platte die neue Fragestellung zwar viel leichter, aber auch viel unrichtiger erscheinen lässt, als sie schon früher von H. Wild, H. Weber und Ditscheiner behandelt worden war. Dass man aber durch eine rein hypothetische, von ganz besonderen Daten ausgehende und durch kein einziges Experiment gestützte mathematische Ueberlegung meine zwei Jahre lang vervielfältigten Bestätigungen und wiederholten praktischen Messungen als „falsch“ erklären will; dass dazu noch die von Hrn. Prof. Helmholtz³⁾ de visu verkündigte Coincidenz meiner electrochemischen Figuren mit den von Hrn. G. Holzmüller⁴⁾ unabhängig berechneten höheren Isothermensystemen kurz gelegnet wird, ohne

1) W. Voigt, Wied. Ann. **17**. p. 257—272. 1882.

2) Guébhard, Compt. rend. **90**. p. 984. 1124. 1880; **93**. p. 403. 582. 792. 1881; **94**. p. 487. 851. 1882. L'Electricien **2**. p. 59—67. 273—283. 429—439. 1881—1882. Journ. de Phys. (2) **1**. p. 205—222. 1882.

3) Helmholtz, Berl. Ber. 1882.

4) Holzmüller, Einführung in die Theorie der isogonalen Verwandtschaften und der conformen Abbildungen. Leipzig 1882. 8. p. 284 mit 26 lithogr. Taf.

dass Hr. Voigt meine Curven selbst hergestellt hat, erscheint mir nicht statthaft.

Viel entscheidender und kürzer als jede Rechnung wäre doch die Verfertigung einiger Platten gewesen, welche nach meinen Angaben die zwei einzigen von Hrn. Voigt zur Lösung gebrachten Fälle wiedergegeben hätten, nämlich die Fälle zwei gleichnamiger, resp. ungleichnamiger Pole. Hätte man beim Experiment statt cylindrischer Nadeln oder Flächen punktförmig abgeschnittene isolirte Electroden, und statt einer mit Strom- oder Einströmungslinien begrenzten Platte eine wenn auch grosse, rechtwinklige Platte angewandt, so hätten vielleicht die Farbenringe „eine gewisse Aehnlichkeit“ mit den Voigt'schen theoretischen Curven darbieten können, obgleich die bezügliche Rechnung dann selber unzulänglich erscheinen müsste.¹⁾ Wird aber, nach meinen deutlichen Angaben, statt des unendlichen, unausführbaren Bereichs, im ersten Falle entweder die Kirchhoff'sche²⁾ oder die Lamé'sche³⁾ Anordnung, im zweiten aber ein grösseres Cassini'sches Oval als Directrix der cylindrischen Grenzelectrode angewandt, so kann „die oberflächlichste Messung“ einen jeden überzeugen, dass die geometrische Form der „isochromatischen“ Linien — sei auch ihr Bildungsprocess, was er will — gar nicht mit den Voigt'schen Gleichungen $\varrho_1^{-3} \pm \varrho_2^{-3} = K$, sondern sehr annähernd mit den Kirchhoff'schen Aequipotentialformeln $\varrho_1^{\pm 1} \varrho_2 = C$ zusammenfällt.

Diese „ausserordentliche Aehnlichkeit“ meiner Ringfiguren mit Aequipotentialniveaucurven hat ja Hr. Prof. E. Mach⁴⁾ nicht nur anerkannt, sondern auch theoretisch zu erklären gewusst, obwohl er über die von mir bisher kaum besprochene „Natur“ dieser Curven sich „in einer gründlichen Meinungsdifferenz“ zu befinden behauptet. Ferner sind von Hrn. Dr. Hugo Meyer, meinem ersten Gegner,

1) Was den Fall entspricht, dass die Platte hierbei endlich ist, habe ich nicht nur implicite in der Formulirung meines Gesetzes erwähnt, sondern explicite in den Compt. rend. 94. p. 851. 1882 behandelt.

2) Kirchhoff, Pogg. Ann. 64. p. 497—515. 1845.

3) Lamé, Leçons sur les cordonnées curvillignes. 1859. p. 207.

4) Mach, Wien. Ber. (2) 86. p. 8—14. 1882.

ganz ausserordentlich genaue Messungen veröffentlicht worden¹⁾), welche, bei einer einzigen, dazu gar nicht bestimmten Platte, doch nur unbedeutende Differenzen ergeben haben. Von Hrn. Hildebrandt²⁾, Holzmüller, Helmholtz³⁾ ist die Thatsache constatirt worden, wie sie jeder durch blosses Uebereinanderlegen der berechneten, auf durchsichtiges Papier gezeichneten, und der electrochemischen, auf Metall hervorgebrachten Figuren bestätigen kann. Dass nun alle Schlüsse welche Hr. Voigt an seine Rechnungen knüpft, — als wären die von ihm erhaltenen theoretischen Linien identisch mit den Nobili'schen nach meiner Methode erzeugten Farbenringen — irrig sind, bedarf wohl keines anderen Beweises. Dass aber dabei „die Unmöglichkeit seiner Anschauung sich von selbst erweist“, das will ich nicht sagen: nur wollte ich zeigen, dass mit den „electrochemischen Experimenten des Hrn. G.“ diese höheren Speculationen gar nichts zu thun haben.

Auch wäre es, meiner Meinung nach, recht Schade, wenn abstracte Theorie, bewährbaren Thatsachen zuwider, ein allereinfachstes isothermographisches Hülfsmittel für höhere Geometrie, wegen eines blossen Missverständnisses, zu Fall bringen könnte.

Deswegen darf ich nicht schweigen, und ich beabsichtige, in den nächsten Heften des „Journal de Physique“⁴⁾ und „Electricien“ selbst alles Theoretische zu veröffentlichen, was aus der Beobachtung, nicht gegen dieselbe abgeleitet werden kann.

Paris, im November 1882.

1) H. Meyer, Gött. Nachr. 1882. p. 666—676.

2) Hildebrandt, Progr. der Realsch. zu Gandersheim. 4. p. 10. Oster 1882.

3) Holzmüller, Helmholtz, l. c.

4) Soeben erschienen im Novemberheft 1. (2) p. 482—492. 1882.